

z 802

des 1000

Berichte
aus dem
Institut für Meereskunde
an der
Christian-Albrechts-Universität Kiel
Nr. 211

Metallmobilität in marinen Sedimenten und Eutrophierung der Kieler Bucht

Metal Mobility in Marine Sediments and Eutrophication of Kiel Bight

DOI 10.3289/1FM-BER-211



von
Bernhard Lapp

Kiel, 1991

Kopien dieser Arbeit können bezogen werden vom:
Institut für Meereskunde
Abt. Meereschemie
Düsternbrooker Weg 20
2300 Kiel 1

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. Peter Stoffers und Herrn Prof. Dr. Wolfgang Balzer danke ich für die gute Betreuung der Arbeit sowie für wertvolle Gespräche und Hinweise zu den vorzunehmenden Messungen und deren Interpretation. Besonders danke ich für die Bereitschaft, einem terrestrischen Hydrogeologen ein marines Thema anzuvertrauen.

Mein Dank gilt weiter:

- Der Besatzung der "Littorina" und der wissenschaftlichen Tauchgruppe der Universität Kiel für die Hilfe bei der Entnahme der Proben.
- Herrn Wolfgang Hukriede für die Modellierung der Porenwasserprofile.
- Herrn Joachim Koch für die Messung von Cl^- und SO_4^{2-} .
- Den Herren Dipl.-Biol. Wolfgang Koeve und Dipl.-Geol. Hanno Paetsch für das Lesen des Manuskriptes und für ihre Ratschläge.
- Herrn Thomas Körner für wichtige Ratschläge zur Messung der Nährstoffe und Metalle sowie für seine Einführung an der Atom-Absorptions-Spektroskopie.
- Herrn Dr. Klaus Kremling und Herrn Peter Streu für Informationen zur Messung der Metalle im Porenwasser sowie für die dafür benötigten Reagenzien.
- Frau Dipl.-Geol. Doris Milkert und den Herren Dr. Friedrich Werner, Dr. Gerd Hoffmann und Dipl.-Geol. Ali Khandrich für aufschlußreiche sedimentologische Gespräche.
- Herrn Dipl.-Geol. Holger Walter für die Messung von Carbonat und C_{org} .
- Den Kollegen des Sonderforschungsbereiches 313, den Kollegen des Geologischen Institutes und allen Freunden für eine erfreulich anregende und hilfreiche interdisziplinäre Zusammenarbeit.
- Ganz besonders aber den Herren Dr. Paul Kähler und Dr. Peter Krost für ständigen freundschaftlichen Gedankenaustausch und für die intensive Zusammenarbeit.

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie danke ich für die Förderung dieser Arbeit (BMFT-Projektnummer MFG 00686).

Zusammenfassung

Von verschiedenen Sedimenttypen der Kieler Bucht wurden Sediment- und Porenwasseranalysen von C_{org} , Nährstoffen und Metallen durchgeführt. Es wurden Stoffflüsse von Abbauprodukten und Oxidationsmitteln der organischen Substanz und Flüsse von Metallen quantifiziert und diskutiert. Das wichtigste Ergebnis ist, daß mit der Industrialisierung die C_{org} -Akkumulationsraten zugenommen haben, und damit die Redoxbedingungen im Sediment anoxischer geworden sind. Das wird mit folgenden drei Argumenten bewiesen:

- Bei Bokniseck 24 m (Sandschlick) und in der Dorschmulde 21 m (Schlick) nehmen die C_{org} -Gehalte in den jüngeren Sedimentschichten zu. Das dokumentiert einen Wechsel zu C_{org} -reicheren Sedimentationsbedingungen. Denn die Differenz zwischen dem C_{org} -Gehalt tieferer Sedimentschichten und dem Oberflächengehalt ist größer als aus dem Abbau von organischer Substanz - Raten wurden mit Porenwassertiefenprofilen von NH_4^+ und $t-CO_2$ ermittelt - errechnet. Daraus ergibt sich, daß heute die Oberflächensedimente höhere C_{org} -Gehalte haben als die präindustriellen Oberflächensedimente.
- Die Mn-Porenwasserprofile zeigen, daß in Stationen mit stark anoxischen Bedingungen im Sediment die Mn-Reduktionszone direkt unter der Sedimentoberfläche beginnt, während sie in oxischeren Stationen etwas tiefer liegt. Deshalb ist der Fluß von Mn in die Wassersäule in anoxischen Stationen größer. Besonders viel Mn wird bei anoxischer Wassersäule freigesetzt. Der Fluß von Mn aus dem Sediment muß zu einer Abnahme der Mn-Gehalte in der festen Sedimentphase führen. Tatsächlich sind die korngößenkorrigierten Mn-Gehalte der festen Sedimentphase unterhalb der Mn-Anreicherungszone in Stationen mit stark anoxischen Sedimenten geringer und in Stationen mit oxischeren Sedimenten höher. Die Mn-Gehalte der festen Sedimentphase sind damit ein Dokument für historische Redoxbedingungen. Die Mn-Gehalte liegen in den industriell kontaminierten Sedimentbereichen deutlich niedriger als in präindustriell abgelagerten Sedimenten. Das kann nur über einen erheblich größer gewordenen Mn-Fluß aus dem Sediment erklärt werden. Dieser ist wiederum durch zunehmend anoxische Bedingungen im Sediment sowie insbesondere durch häufigeres Auftreten von Situationen mit Sauerstoffmangel und H_2S -Bildung im Bodenwasser erklärbar. Sauerstoffmangel kann verstärkt auftreten, wenn durch erhöhte C_{org} -Sedimentation die O_2 -Zehrung im Bodenwasser ansteigt.
- Cd hat ein umgekehrtes geochemisches Verhalten. Es wird aus Stationen mit einer mächtigeren oxischen Schicht an der Sedimentoberfläche in die Wassersäule freigesetzt, in Stationen mit stark anoxischen Bedingungen ohne oxische Oberflächenschicht dagegen kaum. Deshalb sind in den anthropogen mit Metallen kontaminierten Sedimentschichten die korngößenkorrigierten Cd-Gehalte der festen Sedimentphase in den stark anoxischen Stationen höher und in den oxischeren Stationen geringer. Im Gegensatz dazu weisen die korngößenkorrigierten Cd-Gehalte in allen präindustriell abgelagerten Sedimenten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Stationen auf. Dieses ist ein Hinweis dafür, daß es in präindustrieller Zeit in den heute stark anoxischen Stationen eine höhere Freisetzung von Cd aus den Sedimenten gegeben haben muß, während heute die Cd-Freisetzungsraten niedriger sind.

Der Anstieg der C_{org} -Gehalte und die Verschlechterung der Redoxbedingungen beginnt in der gleichen Sedimenttiefe, in der auch Pb, Cd und Zn (feste Sedimentphase) durch anthropogene Kontamination zunehmen. Deshalb liegt die Schlußfolgerung sehr nahe, daß die Änderungen in den Sedimenten auf eine mit der Industrialisierung verbundene Eutrophierung zurückzuführen sind. Es ist davon auszugehen, daß es sich um keine lokalen Änderungen handelt, denn die verschlechterten Umweltbedingungen konnten an allen beprobten Stationen, die eine höhere Sedimentationsrate aufweisen, festgestellt werden.

Summary

Organic carbon, nutrients, and metals were measured in various sediments of Kiel Bight in the western Baltic. Fluxes of mineralised products and oxidants of organic matter as well as fluxes of metals were quantified and discussed. The most significant conclusion is that rates of C_{org} accumulation have increased since the beginning of industrialisation, accompanied by more anoxic conditions in the sediments. This is demonstrated by three points:

- At Bokniseck 24 m (sandy mud) and Dorschmulde 21 m (mud) C_{org} contents are higher in recent sediment layers than in the preindustrial depositions. This documents increased C_{org} -sedimentation, since calculating remineralisation rates from NH_4^+ and $t-CO_2$ pore water profiles in, and C_{org} -fluxes from the sediment, yields less C_{org} -mineralisation than necessary to explain the decrease of C_{org} with depth. This means that preindustrial surface sediments had lower C_{org} contents than today.
- At stations with anoxic conditions the Mn pore water profiles reveal a Mn reduction zone situated directly below the sediment surface. In more oxic sediments this reduction zone is measured deeper in the sediments. Hence, the flux of Mn to the water column is higher at anoxic sampling stations. During anoxic bottom water conditions the flux of Mn out of the sediments is especially high. This should lead to a decrease of Mn concentrations in the solid sediment phase. Grain size corrected Mn concentrations of the solid sediment below the Mn enrichment zone are actually lower in anoxic, and higher in oxic sediments. Therefore Mn concentrations in the sediment solid phase can document palaeoredox conditions.

The Mn concentrations of industrially contaminated sediments are significantly lower than in those deposited preindustrially. This indicates a change to much higher Mn fluxes out of the sediments. This increase can be explained by a reduction of the redox potential in the sediments and more frequently occurring situations of oxygen depletion and H_2S formation in the bottom water. Such a situation can arise if increased C_{org} -sedimentation enhances oxygen consumption near the bottom.

- Cd behaves in a reverse manner. It is released to the water column from sediments with a thicker oxic layer at the sediment surface. At strong anoxic sampling stations without an oxic surface layer, only very little Cd is released. Accordingly the grain size corrected Cd concentrations (sediment solid phase) in the metal contaminated sediment layers are higher at strongly anoxic than at more oxic stations. In contrast, the grain size corrected Cd concentrations in all pre-industrially deposited sediment layers show no significant differences between the stations. This indicates a higher release of Cd to the water column during preindustrial times from all presently anoxic sampling stations, where Cd release is low.

The increase of the C_{org} concentrations and the transition to lower redox potentials is encountered at the same sediment depth in which Pb, Cd and Zn (sediment solid phase) increase as a consequence of anthropogenic contamination. This gives evidence for eutrophication of Kiel Bight during the industrial period. The deterioration of environmental conditions was detected at all sampling stations with high sedimentation rates which indicates a regional rather than a local phenomenon.

	Inhaltsverzeichnis	Seite
1	<u>Einleitung</u>	1
1.1	Grundlagen zur frühen Diagenese der organischen Substanz	1
1.2	Grundlagen zur frühen Diagenese der Metalle	2
1.3	Die Kieler Bucht im geologischen Überblick	4
1.4	Umweltbedingungen in der Kieler Bucht	4
2	<u>Methoden</u>	5
2.1	Probennahme und Porenwasserabtrennung	5
2.2	Untersuchungen im Poren- und Bodenwasser	7
2.3	Untersuchungen der festen Sedimentphase	9
2.4	Berechnung von Stoffflüssen aus Porenwasserprofilen	12
3	<u>Beschreibung der Stationen</u>	14
4	<u>Ergebnisse</u>	17
4.1	Verteilung von Fe, Mn, Cu, Cd, Ni, Zn, Co und Pb in der festen Sedimentphase	17
4.2	Partikuläre Bindungsformen der Metalle	20
4.3	Akkumulation von Fe, Mn, Cu, Cd, Ni, Zn, Co und Pb in den Sedimenten	20
4.4	Porenwasserprofile der Abbauprodukte und Oxidationsmittel der organischen Substanz	23
4.5	Porenwasserprofile von Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Cd	29
4.6	Porenwasserfluß von Metallen über die Sediment/Wasser-Grenzfläche	34
4.7	Metalle im Porenwasser einer Pockenmarke	35
4.8	Redoxbedingungen und frühdiagenetisches Milieu in den Sedimenten	37
5	<u>Diskussion</u>	38
5.1	Abbau organischer Substanz in den Sedimenten	38
5.2	C _{org} -Tiefenprofile der Sedimente	41
5.3	Faktoren und Prozesse, die Metallkonzentrationen im Porenwasser steuern	45
5.4	Umverteilung von Metallen zwischen dem oxischen und anoxischen Sedimentbereich	50
5.5	Zusammenhänge zwischen dem Metallgehalt der festen Sedimentphase und der Metallfreisetzung in die Wassersäule	51
5.6	Paläoredoxbedingungen der Kieler Bucht	54
	<u>Literatur</u>	58
	<u>Anhang</u>	67
Tab. 1	Liste der Stationen und Porenwasserabtrennungsmethoden	67
Tab. 2	Meßwerte der festen Sedimentphase	68
Tab. 3	Meßwerte des Porenwassers	73
Tab. 4	Bindungsformen der Metalle	78
Tab. 5	Daten zur Berechnung der Nährstoffporenwasserflüsse	79
Tab. 6	Daten zur Berechnung der Metallporenwasserflüsse	80
Tab. 7	Daten zur Berechnung der Ionenkonzentrationsprodukte	81

1 Einleitung

Die Kieler Bucht wird mit zunehmender Industrialisierung durch den anthropogenen Eintrag von Nährstoffen (GERLACH 1990) und Metallen (ERLENKEUSER et al. 1974) belastet. Im vergangenen Jahrzehnt wurden Sauerstoffmangel (EHRHARDT & WENCK 1984) und die damit verbundenen ökologischen Implikationen (Absterben von Fischen und der Bodenfauna, WEIGELT & RUMOHR 1986; WEIGELT 1987; GERLACH 1990) häufig beobachtet. Der Sauerstoffmangel entsteht durch Abbau von organischer Substanz im Tiefenwasser, wenn die Nachlieferung von Sauerstoff aus dem Oberflächenwasser durch die Schichtung der Wassersäule eingeschränkt ist. Eine erhöhte Zufuhr von organischer Substanz in das Tiefenwasser verstärkt den Sauerstoffmangel. Das fröhdiagenetische Verhalten einiger Metalle wird im wesentlichen durch die Redoxverhältnisse im Sediment gesteuert. Diese wiederum werden durch den Sauerstoffgehalt im Bodenwasser und durch die Sedimentation von sauerstoffzehrendem organischem Material bestimmt. Das Verhalten der Metalle ändert sich deshalb als direkte Folge der Eutrophierung. Dabei können die Sedimente Auskunft über die historische Entwicklung der Umweltbedingungen geben.

In diesem Zusammenhang stehen folgende bisher nur unvollständig beantwortete Fragen:

- In welchem Umfang werden Spurenmetalle im Sediment festgelegt und so aus dem marinen Ökosystem entfernt?
- Kommt es unter bestimmten Bedingungen oder permanent zu einer Freisetzung von Spurenmetallen aus dem Sediment in die Wassersäule?
- Haben sich die Akkumulationsraten der organischen Substanz im Sediment durch den anthropogenen Nährstoffeintrag erhöht?
- Sind die über die Zufuhr der organischen Substanz gesteuerten Redoxbedingungen im Sediment anoxischer geworden?
- Sind schwere Sauerstoffmangelsituationen im Bodenwasser häufiger geworden?

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, einen Beitrag zur Antwort auf diese Fragen zu liefern. Dafür werden am Beispiel der wichtigsten Sedimenttypen der Kieler Bucht Stoffflüsse von Metallen und der organischen Substanz über die Sediment/Wasser-Grenzfläche und innerhalb der Sedimente beschrieben und quantifiziert. Außerdem werden die mit dem anthropogenen Eintrag von Nährstoffen und Metallen verbundenen Veränderungen aufgezeigt.

1.1 Grundlagen zur frühen Diagenese der organischen Substanz

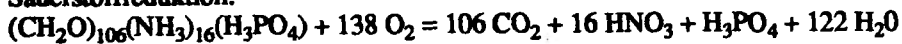
In hochproduktiven Küsten- oder anderen eutrophen Gewässern erreicht ein hoher Anteil der organischen Substanz mit daran gebundenen Metallen unzersetzt das Sediment. Die organische Substanz ist hier Gegenstand von Abbaureaktionen (BERNER 1971 und 1980), bei denen Mikroorganismen katalytisch beteiligt sind. Die organische Substanz kann mehrfach remineralisiert werden und über das Porenwasser und das benthische System zurück in die Wassersäule gelangen, bis sie endgültig in den Sedimenten deponiert und dadurch aus dem marinen Ökosystem entfernt wird.

Innerhalb der Sedimente ist eine charakteristische Abbausequenz der organischen Substanz vorhanden (Tab. 1). Die Reihenfolge der benutzten Oxidationsmittel und Prozesse - nämlich O_2 , NO_3^- , Mn- und Fe-(Hydr)oxide, SO_4^{2-} und CH_4 -Bildung (MORTIMER 1941; FROELICH et al. 1979; STUMM & MORGAN 1981) - folgt dabei der abnehmenden freien Enthalpie, die von den beteiligten Mikroorganismen genutzt werden kann (BERNER 1980).

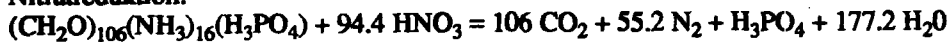
In den obersten Millimetern des Sedimentes wird bei der Oxidation der organischen Substanz als erstes der O_2 verbraucht. Der organisch gebundene Stickstoff wird als NH_4^+ freigesetzt und zu NO_3^- oxidiert. Dieses wird in etwas tiefer liegenden Sedimentbereichen bei geringer O_2 -Konzentration zu N_2 denitrifiziert oder zu NH_4^+ reduziert. Noch bevor das NO_3^- vollständig verbraucht ist, werden Mn-(Hydr)oxide reduziert. In etwas größeren Sedimenttiefen beginnt die Reduktion von Fe-(Hydr)oxiden. Dadurch steigen die Mn^{2+} - und Fe^{2+} -Konzentrationen im Porenwasser sprunghaft an. In etwas tieferen Sedimentbereichen wird die organische Substanz durch SO_4^{2-} -Reduktion in noch größeren Tiefen durch Methanogenese abgebaut.

Tab. 1: Stöchiometrie von mikrobiellen Oxidationsprozessen der organischen Substanz.

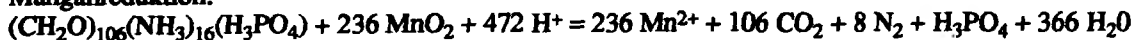
Sauerstoffreduktion:



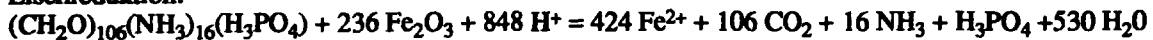
Nitratreduktion:



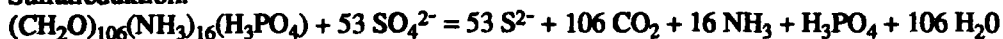
Manganreduktion:



Eisenreduktion:



Sulfatreduktion:



Methanbildung:



In den Ozeanen erreicht meist nur wenig organisches Material die tiefliegenden Sedimente. Deshalb sind hier die Bereiche, in denen die unterschiedlichen Oxidationsmittel reduziert werden, jeweils relativ groß, und es dominiert der C_{org} -Abbau durch O_2 - und NO_3^- -Reduktion. Dies wird als oxisches oder suboxisches fröhdiagenetisches Milieu bezeichnet (FROEHLICH et al. 1979). In küstennahen Gewässern, wie in der Kieler Bucht, ist der durch SO_4^{2-} -Reduktion abgebaute Anteil von C_{org} höher und die Sedimente sind bereits dicht unter der Sedimentoberfläche anoxisch. Das bezeichnet man als ein anoxisches fröhdiagenetisches Milieu.

Die Porenwässer können hinsichtlich ihrer O_2 -Konzentration in einen oxischen und anoxischen Bereich untergliedert werden. Der anoxische Bereich wird in dieser Arbeit nach dem Vorschlag von BERNER (1981) entsprechend des H_2S -Gehaltes in einen postoxischen (oft in der Literatur auch suboxisch genannt), sulfidischen und methanischen Bereich unterteilt.

1.2 Grundlagen zur frühen Diagenese der Metalle

In früheren Untersuchungen galten die Spurenmetalle der festen Sedimentphase als immobil (FÖRSTNER & WITTMANN 1979). Für Mn, Fe und Co ist dagegen eine hohe Mobilität innerhalb der Sedimente bereits länger bekannt (HARTMANN 1964; CALVERT & PRICE 1972; SUNDBY et al. 1981; JAKOBSEN & POSTMA 1989 und andere). Im anoxischen Bereich werden Mn, Fe und Co im Porenwasser reduziert und können zum oxischen Sedimentbereich diffundieren. Hier fallen sie als (Hydr)oxide aus und reichern sich in der festen Sedimentphase an.

In neueren Untersuchungen über die Wassersäule der Ozeane wurde ein enger Zusammenhang zwischen dem Abbau der organischen Substanz und der Freisetzung einiger Metalle (Cd, Cu, Ni

und Zn) beschrieben (BRULAND 1983; BROECKER & PENG 1982; WHITFIELD & TURNER 1987). Auch in den Sedimenten werden beim Abbau der organischen Substanz die daran gebundenen Spurenmetalle ins Porenwasser freigesetzt. Die im ozeanischen Tiefenwasser sehr konstanten Verhältnisse zwischen Nährstoffen und Cd, Cu, Ni und Zn werden im Porenwasser durch verschiedene Prozesse verändert:

- Durch authigene Mineralbildungen werden Metalle vor allem als Metallsulfide aus dem Porenwasser entfernt.
- Durch Adsorptionsprozesse werden Metalle ans Sediment gebunden (BOURG 1988; JEAN & BANCROFT 1986).
- Bei der Reduktion der Fe- und Mn-(Hydr)oxide werden die daran gebundenen Spurenmetalle ins Porenwasser freigesetzt.
- Durch organische und sulfidische Metallkomplexe wird die Löslichkeit der Metalle verändert.

Im **oxischen frühdiagenetischen Milieu** (ozeanische Sedimente) sind im O_2 -haltigen Bereich der Porenwässer die Cu-Konzentrationen höher als im Meerwasser (KLINKHAMMER 1980; KLINKHAMMER et al. 1982; SAWLAN & MURRAY 1983). Ni liegt im oxischen Porenwasser direkt unter der Sediment/Wasser-Grenzfläche in manchen Sedimenten in höheren Konzentrationen vor (RUTGERS VAN DER LOEFF 1990), oft aber auch nicht (KLINKHAMMER 1980; KLINKHAMMER et al. 1982). In der Mn-Reduktionszone wurde im oxischen und suboxischen frühdiagenetischen Milieu eine Freisetzung von Ni und Co (SAWLAN & MURRAY 1983; HEGGIE & LEWIS 1984; RUTGERS VAN DER LOEFF 1990) und teilweise von Cu (SHAW et al. 1990) beobachtet.

Im **anoxischen frühdiagenetischen Milieu** (küstennahe Sedimente) wurden direkt unter der Sedimentoberfläche teilweise sehr hohe Gehalte an Cd, Cu und Ni im Porenwasser gemessen. Im anoxischen Bereich der Porenwässer lagen die Konzentrationen zumeist niedrig und oft unterhalb der Nachweisgrenze. Das wurde auf die Ausfällung von Cd, Cu und Ni als geringlösliche Metallsulfide zurückgeführt (ELDERFIELD et al. 1981; EMERSON et al. 1984; LYONS & FITZGERALD 1983; FERNEX et al. 1986; WESTERLUND et al. 1986).

Im Gegensatz zu diesen Untersuchungen messen GAILLARD et al. (1986) im anoxischen Porenwasser hohe Cd-Konzentrationen, die mit H_2S positiv korrelieren. GOBEIL et al. (1987) messen ansteigende Cd-Konzentrationen im postoxischen Sedimentbereich und vermuten als Ursache organische Cd-Komplexe. WESTERLUND et al. (1986) stellen ein Ni-Profil im H_2S -haltigen Porenwasser vor, in dem die Ni-Gehalte höher als in der Wassersäule liegen.

Untersuchungen über die Freisetzung von Spurenmetallen aus Sedimentsuspensionen zeigen, daß unter oxischen Bedingungen größere Mengen an Cd, Cu und Ni freigesetzt (GERRINGA 1990) und unter sulfidischen Bedingungen am Sediment fixiert werden (WALLMANN 1990).

Die Konzentrationsänderung von Metallen in einer Glocke, in der die Sedimentoberfläche mit dem Bodenwasser inkubiert war, messen WESTERLUND et al. (1986) und SUNDBY et al. (1986). Dabei werden Cd, Cu, Ni und Zn unter oxischen Verhältnissen freigesetzt. Pb, Fe, Mn und Co dagegen nicht. Im anoxischen Glockenwasser werden Cd, Cu, Ni und Zn als geringlösliche Sulfide ausgefällt. Fe, Mn und Co werden beim Übergang zu anoxischen Bedingungen zunächst freigesetzt und später bei höheren H_2S -Gehalten gefällt.

Zusammenfassend zeigen diese Untersuchungen über das frühdiagenetische Verhalten von Metallen, daß beim oxischen Abbau der organischen Substanz auch Cd, Cu und teilweise Ni über das Porenwasser zurück in die Wassersäule freigesetzt werden können. Sobald der gesamte O_2 reduziert ist, werden neben Mn und Fe auch Ni und Co gelöst. Im sulfidischen Porenwasser werden Cd, Cu, Co, Ni und Fe als Metallsulfide und Mn meist als Carbonat ausgefällt.

1.3 Die Kieler Bucht im geologischen Überblick

Die Kieler Bucht ist ein flaches, durchschnittlich 16,3 m tiefes küstennahes Gebiet der westlichen Ostsee (BABENERD & GERLACH 1987). Ihre Morphologie wurde durch das skandinavische Inlandeis während der letzten Eiszeit geformt (GRIPP 1964). Bis zu 35 m tiefe Rinnen, die die Kieler Bucht durchziehen, sind durch subglaziale oder eisrandliche Schmelzwässer entstanden (SEIBOLD et al. 1971). Nach dem Eistrückzug vor etwa 12000 Jahren war das Gebiet zunächst kontinental. Einige Seen befanden sich in den tieferen Depressionen (EXON 1972; WINN et al. 1982). Vor etwa 8000 Jahren wurden sehr rasch weite Teile der Kieler Bucht überflutet (Littorinatransgression; WINN et al. 1988).

Während der pleistozänen Eisbedeckungen wurde überwiegend Geschiebemergel abgelagert. Dieser bildet das Ausgangsgestein des Meeresgrundes. Die flachsten Gebiete der Kieler Bucht sind Erosionsgebiete. Diese werden von Restsedimenten bedeckt. Sande werden meist neben Erosionsgebieten abgelagert. Die Strömungen sind hier hoch, so daß feinkörniges Material nicht sedimentieren kann. Mit zunehmender Wassertiefe nimmt der Anteil von feinkörnigem Material im Sediment zu. Zwischen 14 und 22 m Wassertiefe dominiert Schlicksand und darunter Sandschlick. Ab 22 m Wassertiefe wird in den Rinnen der Kieler Bucht überwiegend Schlick abgelagert. Abbildung 2, Seite 14 zeigt die Verteilung der Sedimenttypen in der Kieler Bucht. Die Zufuhr klastischer Sedimente erfolgt fast ausschließlich durch submarine Abrasion und Kliffrückgang (SEIBOLD et al. 1971; HEALY & WERNER 1987; STERR 1988). Aus der Übereinstimmung zwischen dem Volumen der holozänen schlickigen Sedimente und dem erodierten Geschiebemergel schließen HEALY & WERNER (1987), daß die Kieler Bucht hinsichtlich des Sedimenttransportes als geschlossenes System funktioniert. Einen detaillierten geologischen Überblick der Kieler Bucht geben SEIBOLD et al. (1971), HEALY & WERNER (1987) sowie WERNER et al. (1987). Auswirkungen von Sturmereignissen auf die Sedimente werden von KHANDRICHE et al. (1986) und MILKERT (in Vorbereitung) beschrieben.

1.4 Umweltbedingungen in der Kieler Bucht

Die hydrographischen Verhältnisse sind durch schnelle Veränderlichkeit gekennzeichnet. Je nach meteorologischer Situation strömt salzhaltiges Tiefenwasser aus dem Kattegat oder brackiges Oberflächenwasser aus der Ostsee in die Kieler Bucht ein. Damit verbunden sind kurzfristige Salinitätsschwankungen zwischen 13 und 30‰ im Bodenwasser und zwischen 9 und 22‰ im Oberflächenwasser und die Bildung einer Halokline. Hohe Temperaturen des Oberflächenwassers im Sommer verstärken die Wasserschichtung. Abkühlung und starke Winde brechen die Wasserschichtung von November bis März auf. Dabei sind Gezeitenströmungen unbedeutend (DIETRICH 1951).

Die Wassersäule ist im Winter bis in die größten Tiefen nahezu O_2 -gesättigt. Im Frühjahr werden bei steigendem Sonnenstand die während des Winters gleichmäßig in der Wassersäule verteilten Nährstoffe vom Phytoplankton aufgenommen (v. BODUNGEN 1986). Nach dem Absterben der Algenblüte gelangt das Phytoplankton durch Sedimentation auf den Meeresboden. Durch die sedimentierte organische Substanz wird die Benthosaktivität erhöht. Die Remineralisierung der organischen Substanz erfolgt ohne Verzögerung (GRAF et al. 1983). Unterhalb der Thermo-halokline kann der beim Abbau des organischen Materials verbrauchte O_2 nicht mehr vollständig aus der Atmosphäre ausgeglichen werden. Es kommt deshalb mit zunehmender Wassertiefe zu

Sauerstoffmangel und Nährstoffanreicherung. Bei geschichteten sommerlichen Wasserverhältnissen ist ein regeneriertes Planktonwachstum oberhalb der Thermohalokline der Normalfall. Jedoch können bereits mäßige, wechselnde Winde zu einem Aufbrechen der Schichtung führen, so daß nährstoffreiches Tiefenwasser an die Oberfläche gelangt (GERLACH 1990). Dies führt zu vermehrtem sommerlichem Planktonwachstum. Im letzten Jahrzehnt wurde häufig während des Spätsommers in großen Arealen der Kieler Bucht ein vollständiger Sauerstoffschwund und Auftreten von H_2S im Tiefenwasser beobachtet (EHRHARDT & WENCK 1984). Im Herbst kommt es zu einer weiteren Planktonblüte, da sich die tieferen, nährstoffangereicherten Wasserschichten mit dem Oberflächenwasser vermischen. Eine detaillierte Beschreibung der saisonalen Variation der Planktonproduktion und deren Sedimentation geben SMETACEK et al. (1984 und 1987).

Die Bodenwassertemperatur ist mit etwa $1^\circ C$ von Januar bis März am niedrigsten und von Juli bis Oktober mit durchschnittlich etwa $12^\circ C$ am höchsten. Jahrgänge von Temperatur, O_2 und Nährstoffen in der Wassersäule beschreiben u.a. v.BODUNGEN (1986) und KÄHLER (1990).

Für die Metallzufuhr in die Kieler Bucht ist die Atmosphäre von großer Bedeutung (ROHDE et al. 1980; SCHNEIDER 1987). Der fluviatile Metalleintrag ist gering, da keine größeren Flüsse in die Kieler Bucht münden und die Metallkonzentrationen des Flußwassers sich bereits bei der Mischung von Meer- und Flußwasser im ästuaren Bereich verringern (DUINKER 1985). Ein hoher Anteil der in der festen Sedimentphase gebundenen Metalle kommt aus dem erodierten Geschiebemergel. Metallkonzentrationen der Wassersäule der Kieler Bucht werden von KREMLING & PETERSEN (1984) und KREMLING et al. (1987) vorgestellt.

2 Methoden

2.1 Probennahme und Porenwasserabtrennung

Die **Probennahmen** wurden von August 1988 bis September 1990 mit dem Forschungsschiff "Littorina" des Institutes für Meereskunde in Kiel durchgeführt. Die Positionierungsgenauigkeit (Dekka-System) des Schiffes liegt bei etwa 50 m. Die Präzision des Echolotes für die Tiefenbestimmung erreicht 0.5 m. Für die Probennahmen von ungestörten Sedimentkernen und Bodenwasser wurden drei verschiedene Methoden angewendet:

- Aus dem Kastengreifer (Typ Reineck) wurden für die Spurenmetallanalyse der festen Sedimentphase und Nährstoffmessung im Porenwasser jeweils zwei bis drei 20 cm lange Sedimentkerne mit Plexiglasrohren ausgestochen.
- Mit dem kurzen Schwerelot ("Rumohrplot") wurden Proben aus bis zu 70 cm Tiefe gewonnen. Die Abweichung der mit dem Kastengreifer und dem "Rumohrplot" am selben Standort parallel erstellten Porenwassertiefenprofile liegt unter 10 % bei NH_4^+ , SiO_4 und PO_4^{3-} . Es ist nicht auszuschließen, daß es im "Rumohrplot" in größeren Sedimenttiefen zu einer Verkürzung des Sedimentkernes durch Stauchung kommt (LEBEL et al. 1982).
- Von Tauchern der wissenschaftlichen Tauchgruppe am Geologischen Institut der Universität Kiel wurde Sediment direkt am Meeresboden mit Plexiglasrohren ausgestochen. An diesen Kernen wurden Metalluntersuchungen im Porenwasser durchgeführt. Der Einsatz von Tauchern war notwendig, weil bei Benutzung eines Kastengreifers (aus Stahl) das Bodenwasser und das Porenwasser im obersten Kernabschnitt besonders mit Fe und Cd und etwas weniger stark mit Ni und Cu kontaminiert.

Bei der **Porenwasserabtrennung** wurden die Sedimentkerne in jedem Fall noch am Tage der Probennahme bearbeitet. Dabei wurden die in situ-Bedingungen des Sedimentes von der Probennahme bis zur Fixierung der Probenlösungen im Labor aufrecht erhalten. Alle Proben wurden bei in situ-Temperatur (4 bis 9°C) in einem Kühlraum bearbeitet. Spätestens zehn Stunden nach der Probennahme war die Porenwasserabtrennung durchgeführt. Nach spätestens 16 Stunden waren alle Parameter, die sofort analysiert werden müssen - das sind Alkalinität, H_2S und Nährstoffe - gemessen.

Das Sediment wurde mit einem Stempel aus dem Plexiglasrohr herausgedrückt und in 0.5 bis maximal 5.0 cm dicke Scheiben zerschnitten. Da das Sediment am Rand des Plexiglasrohres verschmiert ist, wurde nur der innere Bereich der Kerne beprobt.

Das Porenwasser wurde mit drei verschiedenen Methoden abgetrennt:

- Mit einer Porenwasserpresse wurde das Porenwasser aus feinkörnigen Sedimenten (Schlick und Sandschlick) gewonnen. Aus der Presse wurde das Porenwasser aus 12 Segmenten gleichzeitig mit 5 atm N_2 -Druck durch 0.45 μm Teflonfilter ausgepresst.
- Teilweise wurden feinkörnige Sedimente auch in Zentrifugenbehälter gefüllt, diese luftdicht verschlossen und 15 min bei 4500 U/min zentrifugiert. Bei feinkörnigen Sedimenten bildet das Porenwasser den Überstand, der anschließend mit Spritzen durch 0.4 μm Nucleporefilter filtriert wurde.

Metallanalysen von Cd, Cu, Ni und Fe aus dem Porenwasser werden nur von zentrifugierten Porenwasserproben vorgestellt. Denn an der Presse werden die Porenwässer mit Metallen kontaminiert. Das wurde bei einem Vergleich ersichtlich, als Porenwässer mittels Presse und Zentrifugieren an zwei parallel ausgestochenen Sedimentkernen abgetrennt wurden. Einen Nachteil beim Zentrifugieren stellt die nur geringe Probenmenge (10 - 20 ml) dar, die mit diesem Verfahren erhältlich ist. Zusätzlich ist die Filtration physisch schwer durchzuführen. Bei hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten beim Zentrifugieren wird sie etwas einfacher.

- Beim Zentrifugieren der weniger kompressiblen gröberen Sedimente (Schlicksand und Sand) bildet sich kein Überstand des Porenwassers. Deshalb wurden diese Sedimenttypen in "Salzstreuereinsätze" gefüllt. Diese wurden in Zentrifugenbehälter gesteckt und das Porenwasser nach unten durch einen 0.4 μm Nucleporefilter in eine Teflonschale bei 4500 U/min zentrifugiert. Da sich auch wenige Sedimentbestandteile mit dem Porenwasser in der Teflonschale sammelten, mußte das Porenwasser anschließend mit Spritzen durch Nucleporefilter filtriert werden.

Äußerste Sorgfalt wurde darauf verwendet, bei der Porenwasserabtrennung eine Kontamination der Proben mit Metallen zu verhindern. Alle Gegenstände, die mit dem für die Metallanalyse bestimmten Sediment und Porenwasser in Kontakt kamen, wurden einer umfangreichen Reinigungsprozedur unterworfen, die GRASSHOFF et al. (1983) detailliert beschreiben. Um einen Blindwert für die Probennahme zu erhalten, wurde 0.1 mol/l HNO_3 zentrifugiert und filtriert. Mn, Cd, Cu, Ni und Co sind im Probennahmeblindwert nicht nachweisbar. Der Probennahmeblindwert von Fe lag unter 2 $\mu g/l$.

Um Oxidationsprozesse der anoxischen Porenwässer (LYONS et al. 1979) zu vermeiden, wurden am Anfang der Arbeit die Sedimentkerne in einem Handschuhkasten in einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff/Argongemisch) aufgearbeitet. Im Handschuhkasten lag die O_2 -Konzentration während der Sedimentkernbearbeitung unterhalb von 0.055 % (gemessen mit einer freundlicherweise von M. KERSTEN, TU Hamburg Harburg zur Verfügung gestellten O_2 -Sonde BT 200 der Firma SPANTECH Ltd., London). Trotz vielfältiger Anstrengungen, den O_2 -Gehalt sehr niedrig zu halten,

kam es auch im Handschuhkasten zur Oxidation von H_2S im Porenwasser. Dies wurde ersichtlich, als von identischen Porenwasserproben im Halbstundenrhythmus im Handschuhkasten H_2S gemessen wurde. Die Oxidation von H_2S ist im Handschuhkasten allerdings geringer als bei normaler Atmosphäre. Die Unterschätzung der H_2S -Konzentration durch Oxidationsprozesse während der Porenwasserabtrennung ist bei Proben mit einem hohen H_2S -Gehalt ($> 1 \text{ mmol/l}$) kleiner als 15 % des Meßwertes. Bei Proben mit einem niedrigen H_2S -Gehalt kann der Fehler größer werden.

Das Arbeiten ohne Handschuhkasten hat folgende Vorteile:

- Die Porenwasserabtrennung erfolgt wesentlich schneller.
- Die Porenwasserproben können in einer Cleanbench filtriert werden. Dadurch wird eine Kontamination der Proben mit Staub verhindert (GRASSHOFF et al. 1983).
- In der Cleanbench kann ohne Handschuhkasten genauer und kontrollierter gearbeitet werden.

Um die Porenwasserabtrennung mit und ohne Handschuhkasten zu vergleichen, wurde aus mehreren parallelen Sedimentkernen das Porenwasser zum Teil im Handschuhkasten und zum Teil in der Cleanbench abgetrennt. Bei der Abtrennung ohne Handschuhkasten wurde sofort nachdem das Sediment in Zentrifugenbehälter gefüllt worden war, diese mit N_2 gespült und verschlossen. Dadurch wurde die Dauer des Kontaktes zwischen Porenwasser und Luftsauerstoff sehr gering gehalten. Im Schlicksand (Bokniseck 20 m) ist die Übereinstimmung zwischen im Handschuhkasten und in der Cleanbench abgetrennten Porenwasserproben gut, im Schlick der Dorschmulde dagegen schlechter (Anhang, Tab. 3; Kernnr. 12468 A und B, Seite 74/75 sowie 12470 A bis D, Seite 77). Wahrscheinlich sind die kleinräumigen Variationen der Tiefenprofile im Schlick der Dorschmulde größer. Nach diesem Vergleich wurde das Porenwasser unter normaler Atmosphäre in der Cleanbench abgetrennt.

2.2 Untersuchungen im Poren- und Bodenwasser

H_2S und Nährstoffe wurden nach den Anleitungen von GRASSHOFF et al. (1983) bestimmt. Entsprechend den geringeren Probenmengen wurde dabei auch die Reagenzienmenge verringert. Aufgrund der teilweise sehr hohen Konzentrationen im Porenwasser mußten die Proben bis zu 200fach verdünnt werden. Der Blindwert für NH_4^+ lag unter $1 \mu\text{mol/l}$. Von Porenwässern des Schlickes der inneren und mittleren Eckernförder Bucht wurde vor der PO_4^{3-} -Messung das H_2S mit N_2 aus dem Porenwasser entfernt.

Die **Titrationssalkalinität** wurde nach dem Standardsäurezugabeverfahren mit 3 ml Porenwasser bestimmt (ANDERSON & ROBINSON 1946; GRASSHOFF et al. 1983). Aus der Titrationsalkalinität und dem pH des Porenwassers wurde die Summe der gelösten Spezies CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-} errechnet. Diese Summe wird im folgenden als t- CO_2 bezeichnet. Die Messung der Titrationsalkalinität im Porenwasser hat den Nachteil, daß vor allem HS^- und gelöstes organisches Material den Meßwert beeinflussen (GIESKES & ROGERS 1973). Dadurch ist eine Überschätzung von bis zu 5 % der t- CO_2 -Konzentration möglich. Eine Korrektur von HS^- wurde nicht durchgeführt, da zwischen den Messungen von H_2S und der Titrationsalkalinität der überwiegende Anteil vom H_2S oxidierte.

pH-Werte (H_2S -resistente pH-Elektrode von INGOLD, LOT 406-DXK M6-S7) wurden vom abgetrennten Porenwasser bestimmt. Auch von einem aus dem Kastengreifer ausgestochenen

Parallelkern wurde der pH- und E_h -Wert (H_2S -resistente E_h -Elektrode von INGOLD, PT 4805 DXK S8) gemessen, indem die Elektroden direkt ins Sediment eingeführt wurden. Dabei zeigte es sich, daß der pH-Wert im Porenwasser teilweise erheblich höher lag als im Sediment. Die Ursachen für diese Unterschiede können hier nicht geklärt werden. Möglicherweise spielt das Entweichen von H_2S und CO_2 während der Porenwasserabtrennung oder eine Beeinflussung der pH-Messung durch Sedimentpartikel eine Rolle.

Cl^- und SO_4^{2-} wurden ionenchromatographisch bestimmt.

Ca^{2+} und Mg^{2+} wurden am induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometer (ICP; Perkin Elmer 6000) bestimmt.

Zur Bestimmung der Metalle wurden 10 - 15 ml Porenwasser mit destillierter HNO_3 auf einen pH von 1 - 2 sofort nach der Abtrennung der Porenwässer in der Cleanbench angesäuert. Die Messung wurde bis zu vier Monate nach der Probennahme durchgeführt.

Fe und Mn wurden ohne Anreicherung an den angesäuerten Porenwasserproben bei einer Verdünnung von mindestens 1 : 3 direkt an der Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS; Perkin Elmer 3030, Graphitrohrküvette, Zeemaneffekt) bestimmt. Um Matrixeffekte gering zu halten, wurde die Chartemperatur von 1200°C für mindestens 35 Sekunden gehalten. Auf diese Weise wurde ein größerer Teil der Seesalzmatrix vor der Atomisierungsphase abgeraucht. Zu den Standards von Fe und Mn wurde entsprechend der Salzmatrix in der Probe Fe- und Mn-freies Seewasser zugegeben. Die Nachweisgrenze lag bei etwa 1 µg/l.

Zur Bestimmung von Cd, Cu, Co und Ni an der AAS mußten die angesäuerten Porenwasserproben (etwa 10 ml) erst auf 350 µl aufkonzentriert und die Salzmatrix abgetrennt werden. Das erfolgte entsprechend den Anleitungen von GRASSHOFF et al. (1983) mit der von DANIELSSON (1979) entwickelten Freon-Dithiocarbamat-Extraktions-Rückextraktionsmethode. Aufgrund der geringeren Probenmengen wurde, anders als bei GRASSHOFF et al. (1983), die Extraktion in Spritzen durchgeführt und die Menge der zugegebenen Reagenzien auf 0.15 ml Citratpuffer, 0.2 ml Ammoniumpyrrolidin-dithiocarbamat (APDC) / Diäthylammonium-N,N-diäthyl-dithiocarbamat (DDDC), drei mal 1.0 ml Freon und 0.05 ml HNO_3 (65 %) verringert.

Bei größerer Probenmenge wurde (bei wenigen Proben) die Extraktion nach dem Standardadditionsverfahren durchgeführt. Dabei wurden etwa 100 und 200 % der erwarteten Metallkonzentration der Probe zugegeben. In jedem Sedimentkern wurde die Extraktionseffizienz überprüft, indem einige bereits extrahierte Proben erneut bearbeitet wurden. Die Extraktionseffizienz lag an diesen Proben zwischen 90 und 100 % für alle Metalle.

Parallel angereichertes, wie eine Probe behandeltes Milli-Q-Wasser (MILLIPORE) diente zur Bestimmung der Blindwerte. Diese hatten folgende Konzentrationen: Cd < 5 ng/l, Cu = 15 - 30 ng/l, Ni < 40 ng/l, Co < 20 ng/l. Damit lagen die Cu-Blindwerte mit 30 % der niedrigsten Meßwerte der Proben recht hoch; die Blindwerte waren aber sehr konstant (das zur Neutralisierung der Proben verwendete NH_3 ist schwach Cu-haltig). Bei Co und Ni lagen die Blindwerte unterhalb von 10 % der Porenwasserkonzentration. Die Cd-Blindwerte waren, verglichen mit den niedrigsten Konzentrationen im Porenwasser, teilweise relativ hoch, die niedrigeren Cd-Werte im Porenwasser sind folglich ungenau. Große Sorgfalt war notwendig, um die Blindwerte gering zu halten. Es wurden:

- Alle Gegenstände, die mit dem Porenwasser in Kontakt kamen, mehrfach in HNO_3 ausgekocht und anschließend mit Milli-Q-Wasser gespült. Diese Reinigungsprozedur wird im einzelnen in GRASSHOFF et al. (1983) beschrieben.
- Nur gereinigte Reagenzien verwendet (GRASSHOFF et al. 1983) und von diesen die Blindwerte häufiger überprüft.
- Alle Arbeiten wurden in der Cleanbench durchgeführt.

Zu jeweils acht bis zehn bearbeiteten Proben wurden zwei Blindwerte und zwei Seewasserstandards (Cass 2, vom National Research Council Canada) mit angereichert und gemessen. Die Meßwerte des Seewasserstandards lagen in dem für diesen angegebenen Zertifikatsbereich.

Der analytische Fehler der Metallmessung im Porenwasser liegt unter 20 %; bei den niedrigen Konzentrationen von Cd (< 15 ng/l), Cu (< 150 ng/l) und Co (< 100 ng/l) unter 50 % des Meßwertes.

Probleme bereiteten die hohen Konzentrationen an H_2S und gelöstem organischem Material im Porenwasser aus dem Schlick: In den angesäuerten, wahrscheinlich aufgrund des gelösten organischen Materials leicht braun gefärbten Proben bildeten sich bei der Lagerung Niederschläge von elementarem Schwefel. Die Proben wurden vor der Anreicherung geschüttelt und die Niederschläge homogenisiert. Die organisch/schwefelige Matrix wurde bei der Extraktion mobilisiert. Es ist möglich, daß besonders stabile organische Metallkomplexe mit dieser Komplexbildungsmethode nicht extrahiert wurden. Beim direkten Messen der Proben an der AAS ohne vorherige Anreicherung waren jedoch mögliches Cu, Cd, Co und Ni nicht nachweisbar. Bei Porenwasserproben aus Bereichen mit CH_4 -Bildung (SO_4^{2-} im Porenwasser ist vollständig reduziert) trennten sich Freon und Porenwasser nur schlecht. Ähnliche Probleme mit stark sulfidhaltigem Meerwasser beschreiben JACOBS et al. (1983) und HARALDSSON & WESTERLUND (1988).

2.3 Untersuchungen der festen Sedimentphase

Für geochemische Analysen der festen Sedimentphase wurde ein Druck-Gesamtaufschluß mit Fluß- und Salpetersäure erstellt. Dafür wurde das Sediment gefriergetrocknet und gemörsert. 50 mg Sediment wurde mit 0.2 ml HF (40 %) und 1.8 ml HNO_3 (65 %) für 4 Stunden auf 150°C im Autoklaven erhitzt. Anschließend wurde die Aufschlußlösung bis zur Trockene eingedampft, mit heißer HNO_3 (65 %) aufgenommen und auf 10 ml aufgefüllt. Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb und Zn in den Aufschlußlösungen wurden an der AAS (Perkin Elmer 3030) gemessen. Fe, Al und Ca wurde an der ICP (Perkin Elmer 6000) bestimmt. Die Blindwerte lagen bei Proben aus dem Schlicksand und Sand immer unterhalb von 5 % der niedrigsten Meßwerte, bei Proben aus dem Sandschlick und Schlick unterhalb von 1 %. Der Fehler der Analysen der festen Sedimentphase liegt unter 5 % bei den Schlick und Sandschlick, bei den Sanden und Schlicksand unter 10 %. Vom marinen Küstensedimentstandard (Mess 1, vom National Research Council Canada) wurden die zertifizierten Metallgehalte mit hoher Genauigkeit erreicht. Bei Fe lagen die Konzentrationen des Sedimentstandards eher im unteren Zertifikatsbereich, bei Cr etwas unterhalb des Zertifikatsbereiches. Dieses kann möglicherweise auf einen unvollständigen Aufschluß - zumeist waren die Aufschlüsse nicht vollständig rückstandsfrei - zurückgeführt werden. Die Cr-Werte werden deshalb nicht aufgeführt. Die Metallgehalte der festen Sedimentphase sind abhängig von der Korngrößenzusammensetzung im Sediment. In den grobkörnigen Sedimenten liegen die Metallkonzentrationen niedriger als in feinkörnigen. Es ist deshalb sinnvoll, die Korngrößeneffekte zu korrigieren. Dafür werden verschiedene Methoden angewendet (FÖRSTNER & WITTMANN 1979; GROOT & ZSCHUPPE 1981):

- Bildung des Verhältnisses zwischen Metallgehalt und einem konservativen Element, das die Korngröße widerspiegelt. Als Bezugselement werden Fe (RULE 1986), Al (ERLENKEUSER et al. 1974; BRULAND et al. 1974; RIDGWAY & PRICE 1987; FINNEY & HUH 1989), Sc und Cs (ACKERMANN 1980) und Li (LORING 1990) verwendet.

- Bildung des Verhältnisses zwischen Metallgehalt und der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ (CLINE & CHAMBERS 1977; HALLBERG 1974 u.a.).
- Abtrennung der Kornfraktion < 2 , < 20 oder $< 63 \mu\text{m}$ und die Analyse des Metallgehaltes der abgetrennten Feinfraktion (SCHWEDHELM & IRION 1985; KERSTEN et al. 1988; IRION 1984 u.a.).

In dieser Arbeit wurde das Metall/Fe-Verhältnis herangezogen, um Variationen der Metallkonzentrationen im Sediment, beispielsweise durch anthropogene Kontamination oder frühdiagenetische Umverteilung, zu erkennen. Fe ist auch in der größeren Kornfraktion wie zum Beispiel in Pyroxenen, Amphibolen und Magnetit enthalten. Dieser Anteil ist jedoch gering (Abb. 1). Auch der frühdiagenetisch mobile Anteil von Fe ist, entsprechend den Ergebnissen der Porenwasseranalysen von Eisen (Kap. 4.5), niedrig. Al wurde in dieser Untersuchung ebenfalls gemessen. Al ist jedoch als Bezugselement für die Kieler Bucht weniger gut geeignet, da es als Hauptbestandteil der Feldspäte auch in der größeren Kornfraktion hohe Gehalte aufweist (Abb. 1).

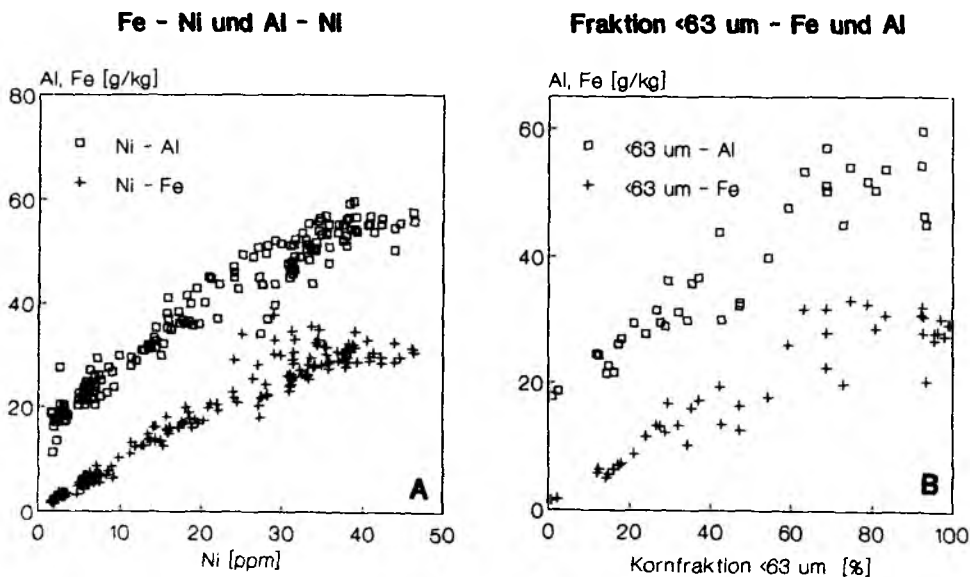


Abb. 1: Korrelation von Ni - Fe und Ni - Al (Bild A) sowie der Kornfraktion $< 63 \mu\text{m}$ - Fe und der Kornfraktion $< 63 \mu\text{m}$ - Al (Bild B). Da auch die grobkörnigeren Sedimente höhere Al-Gehalte aufweisen, ist Al zur Korngrößenkorrektur weniger gut geeignet als Fe.

Die Methode der Korngrößenabtrennung hat den Nachteil, daß ein bedeutender Teil der Metalle im Kristallgitter der Grobfraktion eingebaut sein kann (SCHOER et al. 1982). Es ist daher erforderlich, auch die Grobfraktion aufzuschließen, um den Gesamtgehalt der Metalle im Sediment zu bestimmen. Wie Vorversuche im Rahmen dieser Untersuchung gezeigt haben, sind bis über 10 Sedimentationsvorgänge im Atterbergzylinder notwendig, um eine vollständige Abtrennung der Kornfraktion $< 20 \mu\text{m}$ zu erreichen. Es kann dabei zu einer Umverteilung der Metalle von der feineren zur größeren Kornfraktion kommen (KRUMGALZ 1989). Diese somit sehr zeitaufwendige und kontaminationsgefährdete Methode zur Korrektur der Korngrößeneffekte wurde deshalb nicht herangezogen.

Eine **sequentielle Extraktion** wurde zur Analyse der Bindungsformen der Metalle nach KERSTEN (1989) durchgeführt. Tabelle 2 zeigt die unterschiedlichen Schritte des angewandten Extraktionsverfahrens. Die Extraktion wurde unter O_2 -freien Bedingungen im Handschuhkasten **sofort** nach der Probennahme durchgeführt. Dadurch wurde eine Verfälschung der Ergebnisse durch Oxidationsprozesse vermieden (KERSTEN & FÖRSTNER 1987). Parallel zur Extraktion durchgeführte Gesamtaufschlüsse zeigen weniger als 10 % Abweichung von der Summe der Metallgehalte der einzelnen Fraktionen bei allen untersuchten Metallen.

Tab. 2: Extraktionsverfahren zur Ermittlung der Schwermetall-Bindungsformen in den Sedimenten.

Fraktion	Extraktionsmittel	Extrahierte Komponenten
austauschbar bei pH 7	1 M NH_4 -Acetat, pH 7	austauschbare Ionen
austauschbar bei pH 5	1 M Na-Acetat, pH 5	Carbonate
reduzierbar	0.1 M Oxalatpuffer, pH 3	Mn- und Fe-Oxide
sulfidisch/organisch	30 % H_2O_2 , pH 2	Sulfide und C_{org}
residual	HF- HNO_3 -Druckaufschluß	Silikate

Die sequentielle Extraktion wird häufig benutzt, um Metallbindungsformen im Sediment zu beschreiben (CAMPBELL et al. 1988). Dieses Verfahren ist umstritten (RAPIN et al. 1986; MARTIN et al. 1987). Alle Metallbindungsformen sind operational definiert. Das heißt, die Menge der in den einzelnen Extraktionsschritten gelösten Metalle entspricht nicht vollständig den Bindungsformen, sondern wird durch das Extraktionsverfahren beeinflusst. Je nach Lösungsmittelkonzentration, Extraktionsdauer sowie dem Verhältnis zwischen Lösungsmittel und Probe werden unterschiedliche Mengen an Metallen extrahiert. Deshalb ist die sequentielle Extraktion bestenfalls eine Abschätzung der physikochemischen Bindungsstärke zwischen Metallen und Partikeln. Sie gibt kaum Informationen über die Metallmobilität (MARTIN et al. 1987). Irrtümlicherweise wird öfter (FÖRSTNER & KERSTEN 1988; KERSTEN 1989) das Gegenteil behauptet. In anoxischen Sedimenten - wie in der Kieler Bucht - ist die Bestimmung der Bindungsformen aus folgendem Grunde zusätzlich fraglich: Wird die Extraktion unter streng O_2 -freiem Milieu durchgeführt (KERSTEN & FÖRSTNER 1987), so verbleibt das im Porenwasser der Sedimentprobe befindliche Sulfid in den Extraktionslösungen. In den ersten drei Fraktionen (adsorptiv, carbonatisch sowie oxidisch) gebundene Metalle fallen deshalb als Metallsulfide in den Extraktionslösungen wieder aus und werden nicht erfasst (WALLMANN 1990).

Der C_{org} - und Carbonatgehalt im Sediment wurde am Coulomaten (C-MAT 500; STRÖHLE IN) gemessen. Der Fehler ist kleiner als 5 %. Bei den niedrigen Carbonatgehalten (< 2 %) wird der Fehler größer.

Die Porosität wurde nach Wägung des Sedimentes im frischen Zustand und nach Ofentrocknung und Annahme einer durchschnittlichen Dichte der festen Sedimentbestandteile von 2.6 errechnet (BERNER 1971).

Die Sedimentproben wurden nicht salzfrei gewaschen. Alle Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Trockensubstanz.

2.4 Berechnung von Stoffflüssen aus Porenwasserprofilen

Der Fluß (F) von Porenwasserbestandteilen über die Wasser/Sediment-Grenzfläche kann mit dem ersten Fickschen Gesetz errechnet werden (BERNER 1971):

$$F = - \phi * D_s * dC/dx$$

Legende: F = Fluß; ϕ = Porosität; D_s = Diffusionskoeffizient im Sediment; dC/dx = Konzentrationsgradient.

Diffusionskoeffizienten im Seewasser (D_{sw}) wurden LI & GREGORY (1974) und WOLLAST & GARRELS (1974) entnommen. Entsprechend ihrer Temperaturabhängigkeit wurden die Diffusionskoeffizienten mit der Stokes-Einstein-Beziehung korrigiert (LI & GREGORY 1974):

$$D_{sw}(x^\circ C) = D_{sw}(25^\circ C) * (0.04566 + 0.0217 * x)$$

Legende: D_{sw} = Diffusionskoeffizienten im Seewasser; x = gemessene Temperatur.

Bei der Diffusion von Porenwasserbestandteilen muß der verlängerte Weg der Teilchen um Sedimentpartikel (Tortuosität) berücksichtigt werden. Deshalb wird mit einem Sedimentdiffusionskoeffizienten (D_s) gerechnet. Da die Tortuosität nicht zu messen ist, wurde der Sedimentdiffusionskoeffizient aus der Porosität nach ULLMAN & ALLER (1982) abgeschätzt:

$$D_s = D_{sw} * \phi^2 \quad \text{Bei einer Porosität} > 0.7$$

$$D_s = D_{sw} * \phi \quad \text{Bei einer Porosität} < 0.7$$

In küstennahen Sedimenten werden die molekular diffusiven Flüsse über die Sediment/Wasser-Grenzfläche erheblich durch die Pumpleistung der Benthosorganismen erhöht. Stoffflüsse müssen mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) errechnet werden, der die bioturbationsbedingte Erhöhung des Flusses (k_{bio} ; $k_{bio} = D_{eff}/D_s$) einbezieht. Effektive Diffusionskoeffizienten wurden DICKE (1986), KITLAR (1988) und BALZER (1989) entnommen. In diesen Arbeiten diente Bromid als inerte Tracer für den Transport aus dem Kernwasser (Quelle) ins Sediment. Es wurden Bromid-Tracer Porenwassertiefenprofile erstellt und mit diesen effektive Diffusionskoeffizienten errechnet.

Der für die Berechnung von Stoffflüssen notwendige Konzentrationsgradient (dC/dx) wurde aus der Tiefenverteilung der Porenwasserbestandteile auf unterschiedliche Art und Weise ermittelt:

- Bei Cd, Cu und Ni wurde der Konzentrationsgradient aus der Konzentration im Bodenwasser und des obersten Kernabschnittes (0 - 0.5 cm Sedimenttiefe) errechnet. Dabei können erhebliche Fehler auftreten. Diese werden in Kap. 4.6 diskutiert.
- Bei den PO_4^{3-} - und SiO_4 -Tiefenprofilen ist der Gradient an der Sediment/Wasser-Grenzfläche am steilsten. Da eine exakte Abtrennung des obersten Kernabschnittes schwierig ist, ist hier auch der Fehler am größten. Aus diesem Grunde wurden die Konzentrationsgradienten dieser Porenwasserbestandteile rechnerisch ermittelt. Die Konzentration von Abbauprodukten und Oxidationsmitteln der organischen Substanz im Porenwasser in einer Sedimenttiefe z läßt sich nach folgendem Modell beschreiben (BERNER 1974):

$$C_z = C_s - (C_s - C_0) \exp[(-E/D_s)^{1/2} z]$$

Legende: C_s = Grenzkonzentration; C_z = Konzentration in der Tiefe z ; C_0 = Konzentration in der Tiefe 0 (Bodenwasser); E/D_s = Kurvenanpassungskonstante.

In diesem Modell werden unter Vernachlässigung der Sedimentationsrate ausschließlich Löslichkeit und Diffusion berücksichtigt. Die Kurvenanpassungskonstante (E/D_s) wurde empirisch durch Anpassung der rechnerisch ermittelten Kurve an die gemessene gefunden. Die Anpassung erfolgte mit Hilfe eines Computerprogrammes von W. HUKRIEDE (Benthosökologie, Meereskunde Kiel). Sie beruht auf der Minimierung der Summe der Quadrate der Abweichungen zwischen gemessenen und errechneten Profilen. Bedingt durch die Oxidation von Sulfiden liegen die SO_4^{2-} -Konzentrationen in den obersten Kernabschnitten im Porenwasser teilweise höher als in der Wassersäule. Bei der Berechnung der Anpassungskurven von SO_4^{2-} wurden die Meßwerte oberhalb der höchsten SO_4^{2-} -Konzentration nicht berücksichtigt. Der Konzentrationsgradient von PO_4^{3-} , SiO_4 und SO_4^{2-} wurde durch Einsetzen der entsprechenden Werte für die Bodenwasserkonzentration (C_0) und von 0.5 cm Sedimenttiefe ermittelt.

- Die NH_4^+ -Konzentrationen zeigen in größeren Sedimenttiefen einen annähernd linearen Anstieg. Deshalb ist eine Modellierung der Porenwassergradienten nicht sinnvoll. Es wurden den NH_4^+ -Porenwassertiefenprofilen an der Sediment/Wasser-Grenzfläche zwei Konzentrationsgradienten auf folgende Weise entnommen:
 - Aus der Konzentration im Bodenwasser und des obersten Kernabschnittes (meist 0 - 0.5 cm Sedimenttiefe).
 - Aus der Konzentration im Bodenwasser und den obersten beiden Kernabschnitten (meist 0 - 1.0 cm Sedimenttiefe) mit Hilfe einer Regressionsgeraden.

Dabei sind die Konzentrationsgradienten aus dem Bodenwasser und dem obersten Kernabschnitt allein steiler. Das erscheint als realistisch, da der C_{org} -Abbau direkt an der Sedimentoberfläche am größten ist. Da jedoch der Fehler im obersten Kernabschnitt am höchsten ist, werden für den NH_4^+ -Fluß zwei Werte angegeben.

- In Sedimenten mit einer mächtigen Bioturbationszone kommt es zu einem erhöhten Porenwassertransport durch Benthosorganismen. Dadurch zeigt die Tiefenverteilung der Porenwasserbestandteile teilweise zuerst einen flacheren und unter der Bioturbationszone einen steileren Gradienten. Dieses Tiefenprofil ist bei PO_4^{3-} , das zusätzlich an Fe-(Hydr)oxide adsorbiert, besonders deutlich. Der Konzentrationsgradient an der Grenzfläche wurde hier ebenfalls mit einer Regressionsgeraden ermittelt.

C_{org} -Abbauraten wurden im anoxischen Sedimentbereich zum Teil aus dem NH_4^+ -Porenwasserfluß ermittelt. Denn durch anoxischen C_{org} -Abbau wird entsprechend dem C/N-Verhältnis im Sediment NH_4^+ produziert, das nicht oxidieren kann (Tab. 1, Seite 2). Für die Umrechnung vom NH_4^+ -Fluß auf den C_{org} -Abbau wurde ein durchschnittliches C/N-Verhältnis der partikulären organischen Substanz von 11.4 (BALZER et al. 1987) verwendet. Der am Sediment adsorbierte Anteil von NH_4^+ (ROSENFELD 1979) wurde vernachlässigt (Kap 4.4).

In den stark anoxischen Schlickern der Eckernförder Bucht wurde der gesamte C_{org} -Abbau durch den NH_4^+ -Fluß abgeschätzt. Dabei wurde die Verringerung von NH_4^+ durch Nitrifikation im oxischen Porenwasser an der Sedimentoberfläche vernachlässigt. Denn im Schlick der Eckernförder Bucht ist das Porenwasser bereits direkt unterhalb der Sedimentoberfläche anoxisch (Kap. 4.8). Die Nitrifikation dürfte deshalb gering sein.

3 Beschreibung der Stationen

Die im Rahmen dieser Untersuchung ausgewählten Stationen (Abb. 2) lagen vor allem im "Hausgartengebiet" bei Bokniseck in der äußeren Eckernförder Bucht, da hier durch frühere Untersuchungen insbesondere des Sonderforschungsbereiches 95 der Universität Kiel umfangreiche Informationen über Sedimente und Wassersäule vorliegen (RUMOHR et al. 1987). Die Stationen Bokniseck 20 m, 24 m und 28 m im Schlicksand, Sandschlick und Schlick haben im Vergleich zum Durchschnitt der Kieler Bucht etwas höhere Sedimentationsraten und schlechtere Sauerstoffbedingungen in der Wassersäule (BALZER et al. 1987; GERLACH 1990).

Abbildung 3 zeigt die C_{org}/Fe -Verhältnisse einiger Stationen. Die pH-Werte im Sediment liegen meist zwischen 6.9 und 7.4. Die pH-Tiefenprofile sind im Anhang, Tab. 2, Seite 68 bis 72 aufgeführt. Die E_h -Werte liegen im Schlicksand in Bokniseck 20 m und im Schlick der Dorschmulde 21 m ab etwa 2 cm, im Sandschlick in Bokniseck 24 m und im Schlick der Eckernförder Bucht bereits direkt unter der Sediment/Wasser-Grenzfläche negativ (-100 bis 300 mV). Saisonale Schwankungen von E_h -Tiefenprofilen aus Sedimenten der Kieler Bucht werden in EVERSBERG (1990) und KÄHLER (1990) vorgestellt.

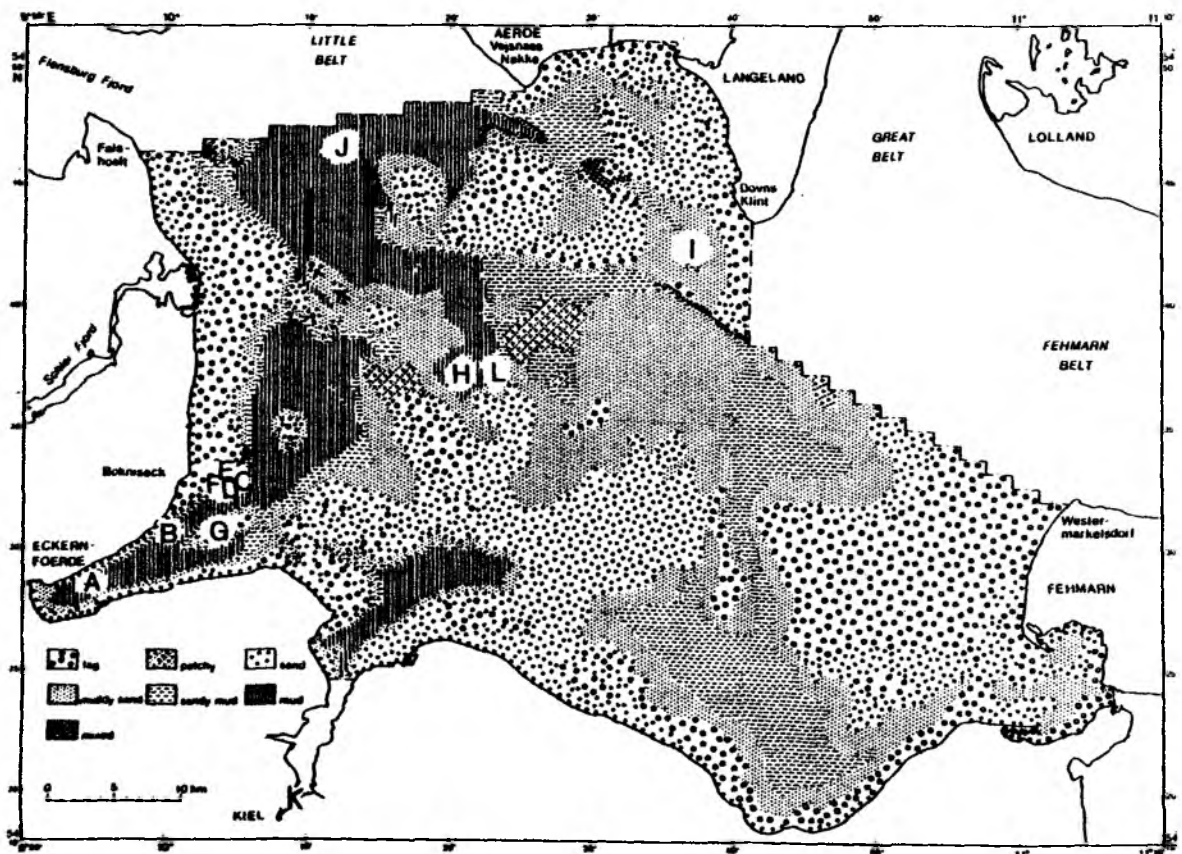


Abb. 2: Lage der Stationen sowie die Sedimentverteilung und Grenzen der Kieler Bucht (aus BABENERD & GERLACH 1987). A = Innere Eckernförder Bucht 25 m; B = Mittlere Eckernförder Bucht 25 m; C = Bokniseck 28 m; D = Bokniseck 24 m; E = Bokniseck 20 m; F = Bokniseck 17 m; G = Mittelgrund 8 m; H = Dorschmulde 21 m; I = Vejsnæsrinne 28 m; J = Nördliches Schlickgebiet; K = Kieler Förde; L = Dorschmulde 19 m. Die genauen Positionen sind im Anhang, Tab. 1, Seite 67 aufgeführt.

Der Sedimenttyp bei **Bokniseck 20 m** ist ein Schlicksand. Der mittlere C_{org} -Gehalt liegt bei 0.5 %. Carbonat ist außer in Schalenresten nicht nachweisbar. Die mit ^{210}Pb ermittelte Sedimentationsrate liegt bei 1 mm/a (BALZER et al. 1987). Die Benthosbesiedlung dieser Station ist durch eine sehr hohe Artenvielfalt und Individuenzahl gekennzeichnet (WEIGELT 1987). Mit Bromidinkubationen ermittelte effektive Diffusionskoeffizienten, die die Pumpleistung der Benthosorganismen einbeziehen, sind im jährlichen Durchschnitt um den Faktor (k_{bio}) 3.4 höher als die molekulare Diffusion (DICKE 1986).

An der Station **Bokniseck 24 m** ist ein Sandschlick ausgebildet. Die Sedimentationsrate (^{210}Pb) liegt bei 0.5 - 1.5 mm/a (KHANDRICHE et al. 1986; BALZER et al. 1987). Alle Parameter dieser Station liegen zwischen denen der Stationen Bokniseck 20 und 28 m.

Die **Dorschmulde 21 m** ist eine Schlickstation an einer Südausbuchtung der Vejsnäsrinne. Die durchschnittliche Sedimentationsrate der Dorschmulde während der letzten 100 Jahre liegt bei 1.8 mm/a. Diese Sedimentationsrate wurde mit der Mächtigkeit der mit Metallen kontaminierten Sedimentschicht und der Annahme, daß die anthropogene Metallbelastung etwa um 1880 einsetzt (MÜLLER et al. 1980), berechnet. Diese Abschätzung erscheint begründet, da für die anderen Stationen die radiochemischen Altersdatierungen ungefähr mit der aus der Mächtigkeit der mit Metallen kontaminierten Sedimentschicht ermittelten Sedimentationsrate übereinstimmt. Mittels ^{14}C -Altersdatierung messen WEFER & WEBER (1987) in der Dorschmulde eine durchschnittliche Sedimentationsrate von 0.3 mm/a bis in 2 m Sedimenttiefe. Diese unterschiedlichen Werte zeigen, daß die Sedimentationsrate sich deutlich erhöht haben muß. Die Besiedlungsdichte der Benthosorganismen ist etwas geringer als im Schlicksand bei Bokniseck 20 m (WEIGELT 1987). In der Dorschmulde wurden anoxische Verhältnisse im Bodenwasser während der Sommerstagnation beobachtet (EHRHARD & WENCK 1984).

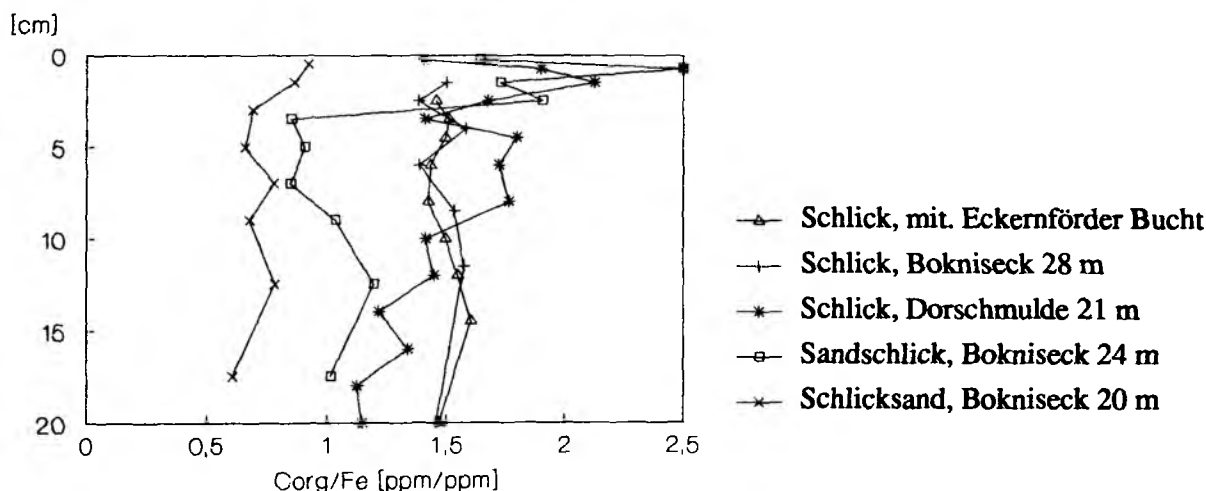


Abb. 3: Tiefenprofile von C_{org}/Fe im Sediment der wichtigsten Stationen. Absolute C_{org} -Konzentrationen sind im Anhang, Tab. 2, Seite 68 bis 71 aufgeführt.

Die Schlickstation **Bokniseck 28 m** befindet sich in der äußeren Eckernförder Bucht. Die Sedimentationsrate (^{210}Pb) dieser Station hat sich von 1.2 mm auf 3.1 mm/a während der letzten 50 Jahre erhöht (BALZER et al. 1987). Die C_{org} -Gehalte liegen zwischen 3 und 4.5 %. Der Carbonatgehalt ist gering oder liegt unterhalb der Nachweisgrenze. Aufgrund von fast in jedem Spätsommer auftretenden anoxischen Bedingungen in der Wassersäule ist die Besiedlung von Benthosorganismen sehr gering (WEIGELT 1987). Die oberflächennahen Sedimente dieser Station können

mehrfach im Jahr durch Scherbretter der Grundfischerei umgelagert werden (KROST et al. 1990; WERNER et al. 1990).

In den Schlickstationen **mittlere** und **innere Eckernförder Bucht 25 m** sind die Korngrößenzusammensetzung und die C_{org} -Gehalte der Station Bokniseck 28 m vergleichbar. Radiographien zeigen in 4 bis 5 cm Tiefe in der inneren Eckernförder Bucht eine Sturmlage aus dem Winter 1978/1979. Daraus läßt sich eine durchschnittliche Sedimentationsrate von 4.3 mm errechnen (MILKERT in Vorbereitung). Eine geringe Abnahme der Cl^- -Konzentrationen im Porenwasser zeigt eine schwache Grundwasserströmung an. Grundwasserbeeinflusste Porenwässer scheinen in der inneren und mittleren Eckernförder Bucht häufig zu sein (HARTMANN & NIELSEN 1969; REIMERS & KÖLMEL 1976; KHANDRICHE in Vorbereitung).

Der Carbonatgehalt ist oberhalb von 2 cm Tiefe gering, steigt darunter aber bis in 10 cm Tiefe auf sehr hohe Werte von bis zu 10 % an (Abb. 16, Seite 48). Unterhalb von 50 cm Sedimenttiefe ist kein Carbonat mehr nachweisbar. Zwei unterschiedliche Ursachen für den hohen Carbonatgehalt sind möglich:

- Wahrscheinlich ist der hohe Carbonatgehalt auf eine terrigene Zufuhr durch z.B. Klifferosion zurückzuführen. Dabei sind allerdings die Tiefenprofile der Carbonatgehalte und die Tatsache, daß in der nur wenige km entfernten Schlickstation Bokniseck 28 m der Carbonatgehalt gering ist, überraschend.
- Deshalb muß eine authigene Entstehung ebenfalls in Betracht gezogen werden. Die Carbonate können als Folgereaktion der Methanogenese entstanden sein. Durch Methanoxidation, die überwiegend im anoxischen Milieu in der SO_4^{2-} -Reduktionszone stattfindet (DEVOL et al. 1984; WHITICAR & FABER 1986; HOVLAND et al. 1987), steigt die Alkalinität und der pH-Wert an. Das kann zur Ausfällung von Carbonat führen. Sehr hohe Carbonatfällungs- und -Lösungsraten müssen sich jedoch im Porenwasserprofil von Ca^{2+} widerspiegeln. Die auf Cl^- normierten Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Konzentrationen zeigen jedoch keine Veränderungen mit der Tiefe (Anhang, Tab. 3; Kernnr.: 13902 Seite 73). Auch das molare Verhältnis im Porenwasser zwischen gebildetem $t-CO_2$ und reduziertem SO_4^{2-} von etwa 2:1 deutet darauf hin, daß das $t-CO_2$ durch Abbau von organischer Substanz entstanden ist (Tab. 1, Seite 2) und kaum durch Carbonatlösung oder -Fällung beeinflusst wird.

In der Eckernförder Bucht wurde eine **Pockenmarke** gemeinsam mit A. KHANDRICHE beprobt (KHANDRICHE in Vorbereitung). Pockenmarken sind bis zu mehrere 100 m Durchmesser große Vertiefungen im Sediment, über deren Entstehung es verschiedene Theorien gibt (HOVLAND & JUDD 1988; KHANDRICHE in Vorbereitung). Die beprobte Pockenmarke ist durch den Aufstieg von Grundwasser gekennzeichnet. Die Grundwasserströmung muß hier wesentlich stärker sein als in den Stationen der inneren und mittleren Eckernförder Bucht. Das ist aus extrem steilen Cl^- -Gradienten ersichtlich (KHANDRICHE in Vorbereitung).

Der Sedimenttyp in dieser Pockenmarke ist ein Schlick. Ab 70 cm Sedimenttiefe ist Geschiebemergel oder limnischer Ton ausgebildet.

Von **weiteren Stationen** (Mittelgrund 8 m Sand; Bokniseck 17 m Schlicksand; Dorschmulde 17 m Schlicksand; Vejsnäsrinne 28 m Sandschlick; nördliches Schlickgebiet 24.9 m Schlick; Flensburger Innenförde Schlick; Kieler Innenförde Schlick) wurden Tiefenprofile von Metallen in der festen Sedimentphase erstellt. Da von diesen Stationen keine Metall- und nur teilweise Nährstofftiefenprofile aus dem Porenwasser vorliegen, sollen sie hier nicht näher besprochen werden. Die Positionen und das Entnahmedatum der Sedimentkerne sind im Anhang, Tab. 1, Seite 67 aufgeführt.

4 Ergebnisse

4.1 Verteilung von Fe, Mn, Cu, Cd, Ni, Zn, Co und Pb in der festen Sedimentphase

In der festen Sedimentphase haben die Metalle eine signifikante Korrelation zur Korngröße und C_{org} . Abbildung 4 Bild A zeigt die Korrelation zwischen Ni und Fe in der festen Sedimentphase verschiedener Sedimenttypen. Der Fe-Gehalt hängt vom Anteil der Feinfraction am Gesamtsediment ab. Zwischen Fe und den anthropogen beeinflussten Metallen (Zn, Cd (Abb. 4, Bild B), Pb (Abb. 4, Bild C) und Cu) ist eine gute Korrelation nur in den präindustriell abgelagerten Sedimenten gegeben. In anthropogen kontaminierten Sedimenten sind die Beziehungen weniger signifikant. Das ist auf den allmählichen Anstieg der Spurenmetallkonzentrationen mit zunehmender Industrialisierung, auf manchmal stärkere Schwankungen der Metallgehalte an der Sedimentoberfläche und auf teilweise unterschiedliche Spurenmetallgehalte zwischen den verschiedenen Stationen (Kap. 5.5) zurückzuführen.

Der Zusammenhang zwischen Spurenmetallgehalten der festen Sedimentphase, der Korngröße und C_{org} ist auf eine stärkere Adsorption von Metallen an Tonminerale aufgrund deren hoher spezifischer Oberfläche zurückzuführen. Grobkörnige Quarze und Feldspäte führen zu einer Verdünnung der Spurenmetalle (FÖRSTNER & WITTMANN 1979). Die Feinfraction und C_{org} kommen gemeinsam bei eher ruhigen Sedimentationsbedingungen zur Ablagerung.

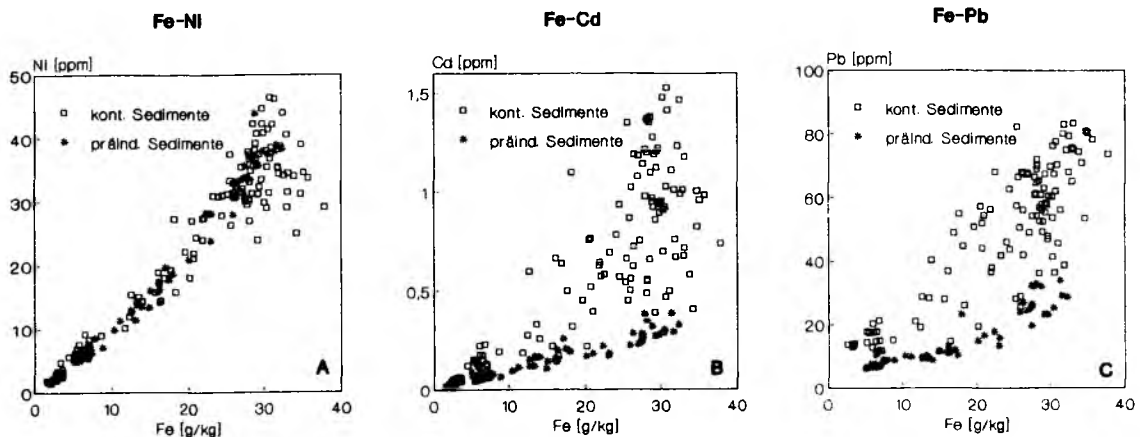


Abb. 4: Korrelation von Ni-Fe (Bild A), Cd-Fe (Bild B) und Pb-Fe (Bild C) in der festen Sedimentphase. Stärker kontaminierte Sedimente der Kieler und Flensburger Förde sind nicht mit aufgeführt. Der Fe-Gehalt ist abhängig von der Korngrößenzusammensetzung des Gesamtsedimentes.

Sedimente können die historische Entwicklung der geogenen und anthropogenen Zufuhr von Metallen in das marine Ökosystem dokumentieren (SALOMONS & FÖRSTNER 1984; MÜLLER 1986). In zahlreichen Untersuchungen wurde ein Anstieg der Metallkonzentrationen in seit etwa 100 Jahren abgelagerten Sedimenten gemessen. Das wurde auf eine zunehmende anthropogene Metallbelastung zurückgeführt (STOFFERS et al. 1977; SCHWEDHELM & IRION 1985; BLOOM & CRECELIUS 1987; FRANCOIS 1988; SZEFER & SKARZEC 1988; SALOMONS & FÖRSTNER 1984 mit weiteren Literaturhinweisen). Eine genaue Chronologie der anthropogenen Schadstoffbelastung zu erstellen, ist allerdings aus folgenden Gründen nur mit Einschränkungen möglich:

- Durch Bioturbation wird das oberflächennahe Sediment durchmischt.
- Sturmereignisse können Umlagerungen des Sedimentes auch in Gebieten mit sonst ruhigen Sedimentationsbedingungen bewirken (KHANDRICHE et al. 1986; MILKERT in Vorbereitung).
- Durch die Scherbretter der Grundfischerei können besonders die feinkörnigen Schlicke bis in maximal 23 cm Tiefe gestört werden (KROST 1990; WERNER et al. 1990).
- Eine frühdiagenetische Umverteilung der Metalle im Sediment ist möglich (Kap. 5.4).

Die Metallgehalte in den Sedimenten der Kieler Bucht sind in einer flächendeckenden Bearbeitung von Oberflächensedimenten (0 - 1 cm; Fraktion < 20 µm; IRION 1984) sowie bei einer wiederholten Beprobung der Schlickstation Bokniseck 28 m (ERLENKEUSER et al. 1974; MÜLLER et al. 1980; ERGIN 1982) untersucht worden. Demnach können im Schlick (Bokniseck 28 m), in den präindustriell abgelagerten Sedimenten ab etwa 30 cm Tiefe, die Metallkonzentrationen ausschließlich als geogen angesehen werden. In jüngeren Schichten nehmen bei einer sich nicht ändernden Korngrößenverteilung die Cd- und Zn-Gehalte um den bis zu 5fachen Wert und die Cu- und Pb-Gehalte um den bis zu 3fachen Wert der präindustriellen Konzentration zu, während die Co- und Ni-Gehalte nur eine sehr geringe und Fe keine Zunahme zeigen. Diese bereits bekannten Metallgehalte der Station Bokniseck 28 m wurden durch die vorliegende Untersuchung bestätigt.

Weitere in dieser Untersuchung erstellte Metall/Fe-Tiefenprofile zeigt Abbildung 5. Um kleinräumige Variationen zu erfassen, wurden an den meisten Stationen mehrere Tiefenprofile gemessen. Da die kleinräumigen Variationen der Metallkonzentrationen innerhalb einer Station gering sind, wird von den unterschiedlichen Stationen jeweils nur ein Metalltiefenprofil in Abbildung 5 gezeigt. Weitere Metalltiefenprofile befinden sich im Anhang, Tabelle 2, Seite 68 bis 72. Die Standardabweichungen der Metallgehalte im anthropogen kontaminierten und im präindustriellen Sedimentbereich der wichtigsten Stationen werden in Tab. 11, Seite 52 aufgeführt. Tiefenprofile anderer Stationen sind den auf Abbildung 5 gezeigten Profilen sehr ähnlich (Anhang, Tab. 2, Seite 68 bis 72).

Im Schlick der mittleren Eckernförder Bucht und im Sandschlick (Bokniseck 24 m) sind ähnliche anthropogen bedingte Anreicherungsfaktoren wie im Schlick bei Bokniseck 28 m ausgebildet. Dagegen ist im Schlicksand und im Schlick der Dorschmulde 21 m der anthropogen bedingte Konzentrationsanstieg etwas geringer. Auf den Fe-Gehalt normierte Konzentrationen von Cd, Zn, Cu und Pb steigen hier in den jüngeren Sedimenten etwa um den 3fachen Wert der anthropogen unbeeinflussten tieferen Sedimentschichten an. In der Kieler und Flensburger Innenförde sind die Sedimente stark mit Metallen kontaminiert. Gegenüber präindustriell abgelagerten Sedimenten der Eckernförder Bucht ist Cd, Cu, Pb und Zn etwa 8fach angereichert (Anhang, Tab. 2; Kernnr.: 12476 und 16748, Seite 70).

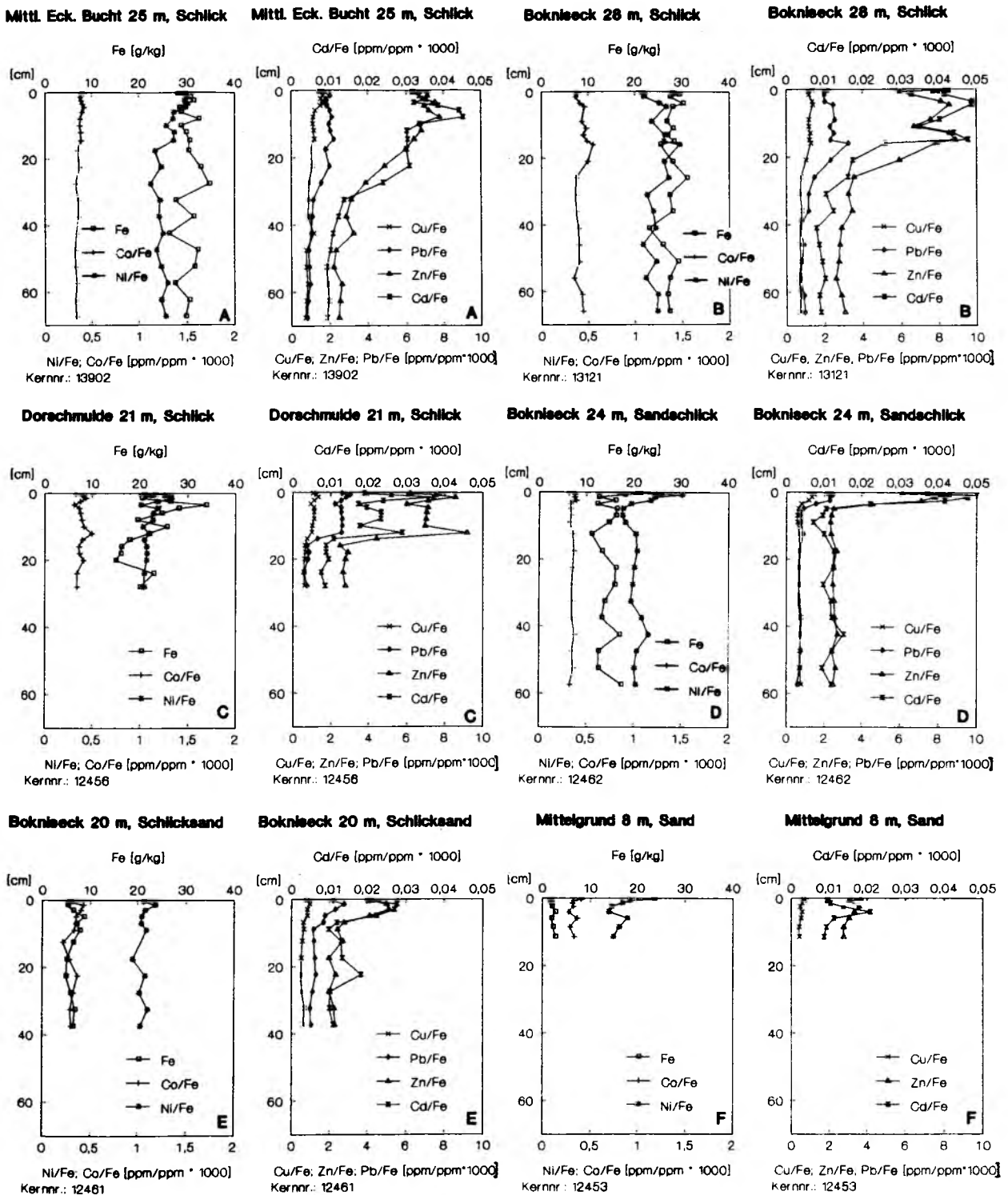


Abb. 5: Tiefenprofile der Metall/Fe-Verhältnisse im Schlick der mittleren Eckernförder Bucht 25 m (A), in Bokniseck 28 m (B), in der Dorschmulde 21 m (C), im Sandschlick bei Bokniseck 24 m (D), im Schlicksand bei Bokniseck 20 m (E) und im Sand am Mittelgrund 8 m (F). Absolute Metallgehalte sind im Anhang, Tab. 2 (Seite 68 bis 72) aufgeführt.

4.2 Partikuläre Bindungsformen der Metalle

Die Bindungsformen von Metallen im Sediment wurden an den Stationen Bokniseck 20 m, 24 m und 28 m mit einem sequentiellen Extraktionsverfahren ermittelt. Dieses operational definierte Verfahren liefert nur grobe Hinweise der Bindungsformen (Kap. 2.3). Abbildung 6 zeigt Tiefenprofile der Bindungsformen für Cd und Cu. Weitere gemessene Metalle (Fe, Mn, Co, Ni, Pb, Zn) haben eine ähnliche grundsätzliche Tiefenverteilung der Bindungsformen. Die Meßdaten sind im Anhang, Tab. 4, Seite 78 aufgeführt.

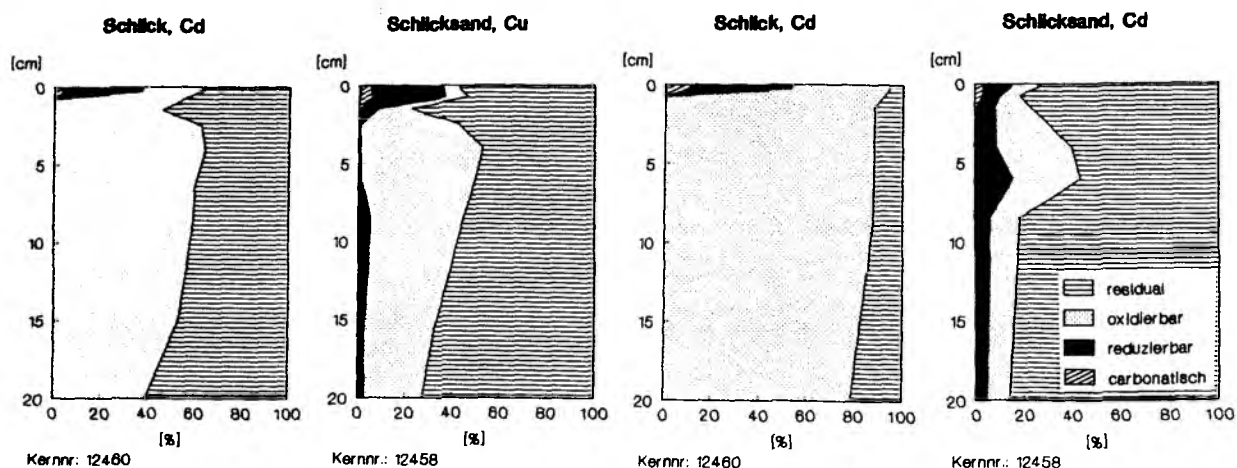


Abb. 6: Tiefenprofile der Bindungsformen von Cd und Cu im Schlicksand (Bokniseck 20 m) und im Schlick (Bokniseck 28 m).

Die gemessenen Metalle zeigen zumeist eine Veränderung der Bindungsformen an der Redoxsprungschicht. Diese befindet sich ungefähr in 0,5 cm Tiefe im Schlick und in 1 cm Tiefe im Schlicksand. Oberhalb der Redoxsprungschicht ist ein hoher carbonatischer oder oxidisch gebundener Anteil (bei pH 5 extrahierbar beziehungsweise reduzierbar) ausgebildet. Im darunter liegenden sulfidischen Sedimentbereich treten die Metalle überwiegend in sulfidisch oder organisch gebundener Form auf. Der prozentuale Anteil der silikatisch gebundenen Metalle (Residualfraktion) ist im Schlicksand größer als im Schlick.

4.3 Akkumulation von Fe, Mn, Cu, Cd, Ni, Zn, Co und Pb in den Sedimenten

Die Akkumulationsrate von Metallen im Sediment wurde folgendermaßen berechnet:

$$\text{Akkumulationsrate} = (1 - \phi) \cdot D_t \cdot S \cdot C$$

Legende: ϕ = Porosität; D_t = Trockendichte; S = Sedimentationsrate; C = mittlerer Metallgehalt im Sediment.

Akkumulationsraten von Metallen im Sediment der wichtigsten Stationen werden in Tabelle 3 gezeigt.

Tab. 3: Mittlere Konzentrationen und Akkumulationsraten von Metallen im Sediment der wichtigsten Stationen. Die Sedimentationsraten von Bokniseck 24 m und 28 m sind BALZER et al. (1987), der inneren Eckernförder Bucht MILKERT (in Vorbereitung) und der präindustriellen Sedimente der Dorschmulde WEFER & WEBER (1987) entnommen. Anzahl der Messungen = n. Weitere Erklärungen werden im Text gegeben.

Mittlere Metallkonzentrationen (feste Sedimentphase):

	n	Al	C _{org}	Fe	Cd	Cu	Ni	Pb	Mn	Zn	Co
Station:		[---- g * kg ⁻¹ ----]			[----- mg * kg ⁻¹ -----]						
Anthropogen kontaminierte Sedimente:											
innere Eckernförder Bucht 25 m	13	53.2	41	27.8	1.10	31.5	33.9	57.1	386	210	10.6
Bokniseck 28 m	13	52.2	46	30.8	1.19	37.0	35.2	70.4	467	236	12.3
Dorschmulde 21 m	14	53.9	50	30.1	0.63	33.5	31.5	73.4	280	186	9.7
Bokniseck 20 m	10	23.4	5	6.0	0.16	5.7	6.6	17.2	118	35	2.4

Präindustriell abgelagerte Sedimente:

Bokniseck 28 m	9		45	27.0	0.30	21.2	35.3	22.8	558	75	10.7
Dorschmulde 21 m	7	42.4	20	18.5	0.16	11.2	19.4	13.9	429	51	6.6

Akkumulationsraten von Metallen:

	Sed.-											
Sed.-	Poro-	Akk.-	Al	C _{org}	Fe	Cd	Cu	Ni	Pb	Mn	Zn	Co
rate	sität	rate										
[mm*y ⁻¹]												

Anthropogen kont. Sedimente:

Inn. Eckernf. Bucht	4.3	0.86	1565	83.3	64	44	1.7	49	53	89	604	329	17
Bokniseck 28 m	3.1	0.86	1161	60.6	53	35	1.4	42	40	81	542	274	14
Dorschmulde 21 m	1.8	0.86	673	36.3	33	20	0.42	22	21	49	188	125	6.5
Bokniseck 20 m	1.0	0.42	1508	36.9	7.9	9.5	0.26	9	10	26	186	56	3.7

Präindustrielle Sedimente:

Bokniseck 28 m	1.2	0.83	530		24	14.3	0.16	11	18	12	295	39	5.7
Dorschmulde 21 m	0.3	0.63	289	12.3	5.8	5.3	0.05	3	5	4	123	14	1.9

Bei der Berechnung des mittleren Metallgehaltes aus den anthropogen kontaminierten Sedimentschichten (Tab. 3 und 4) wurden folgende Sedimentbereiche nicht berücksichtigt:

- Der Bereich, in dem frühdiagenetische Umverteilungen von Metallen stattfinden (0 - 2 cm; Kap. 5.4).
- Der Bereich, in dem ein allmählicher Anstieg von präindustriellen zu industriellen Metallkonzentrationen ausgebildet ist.

Bei der Berechnung der Akkumulationsraten der Metalle aus präindustrieller Zeit muß berücksichtigt werden, daß die Sedimentationsraten in den letzten 50 Jahren gestiegen sind. Das wird aus ²¹⁰Pb- und ¹⁴C-datierten Kernen (BALZER et al. 1987; WEFER & WEBER 1987) ersichtlich.

Präindustrielle Akkumulationsraten von Metallen anderer Stationen als im Schlick bei Bokniseck 28 m und in der Dorschmulde 21 m können nicht angegeben werden, da die Sedimentationsraten nicht bekannt sind.

Vergleicht man die Akkumulationsraten von Metallen der Schlickstationen, so ist eine Abnahme von der inneren über die äußere Eckernförder Bucht bis hin zur Dorschmulde zu erkennen. In den drei Schlickstationen akkumulieren damit sehr unterschiedliche Mengen an Metallen. Obwohl - wie erwartet - in den Schlicksedimenten die Akkumulationsraten am größten sind, sind die Akkumulationsraten der Metalle im Schlicksand überraschend hoch.

Eine Abschätzung der jährlich in der gesamten Kieler Bucht im Sediment akkumulierten Metalle zeigt Tabelle 4.

Bei der Berechnung der mittleren Metallgehalte im Sediment wurde nur der anthropogen kontaminierte Sedimentbereich berücksichtigt. Tiefenprofile der Metallgehalte wurden in dieser Untersuchung in folgender Anzahl erstellt:

- Im Schlick an fünf Stationen (54 Messungen im anthropogen kontaminierten und frühdiagenetisch unbeeinflussten Sedimentbereich).
- Im Sandschlick und Schlicksand an zusammen fünf Stationen (30 Messungen im anthropogen kontaminierten und frühdiagenetisch unbeeinflussten Sedimentbereich).
- Im Sand an einer Station (8 Messungen).

Tab. 4: Abschätzung der jährlichen Metallakkumulation im anthropogen kontaminierten Bereich der verschiedenen Sedimenttypen der Kieler Bucht. Die Flächen der verschiedenen Sedimenttypen sind BABENBERG & GERLACH (1987) entnommen. Die durchschnittlichen Sediment-Akkumulationsraten stammen aus BALZER (1989).

Mittlere Metallgehalte im Sediment (gesamte Kieler Bucht):

	Co	Ni	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe	Al	Fläche [km ²]	Sediment Akk.-Rate [g·m ⁻² ·y ⁻¹]
	[----- mg * kg ⁻¹ -----]						[--- g * kg ⁻¹ ---]			
Schlick	11	34	1.1	34	65	213	29.6	53.3	355	523
Sandschlick	6.0	18	0.51	18	33	95	18.5	36.7	331	680
Schlicksand	2.0	5.3	0.12	5.2	16	28	4.9	21.8	613	710
Sand	0.7	1.7	0.02	1.1		5.9	2.1	16.8	708	240

Akkumulation von Metallen in der Kieler Bucht:

	Co	Ni	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe	Al
	[----- t * y ⁻¹ -----]							
Schlick	2.1	6.3	0.19	6.5	12	40	5500	9900
Sandschlick	1.4	3.9	0.12	3.9	7.5	21	4200	8300
Schlicksand	0.9	2.3	0.052	2.3	6.8	12	2100	9500
Sand	0.1	0.3	0.004	0.2		1	360	2900
Summe	4.5	12	0.37	13	26	74	12000	31000

Für die Metallbilanz eines so großen Areals wie es die Kieler Bucht ist erscheint die Zahl der Tiefenprofile gering. Die Metallgehalte der Sedimenttypen weisen jedoch in der Kieler Bucht nach IRION (1984) sowie nach meinen Daten nur geringe Variationen auf. Darüber hinaus sind größere lokale Verschmutzungszentren nicht vorhanden (IRION 1984). Deshalb ist eine Hochrechnung der Akkumulationsraten von Metallen auf die gesamte Kieler Bucht zu vertreten. Die Ergebnisse in Tabelle 4 können aber vor allem für die grobkörnigeren Sedimenttypen nur als eine erste Abschätzung angesehen werden. Bei diesen Sedimenttypen sind neben den Metallgehalten auch die mittleren Sedimentationsraten weniger bekannt (BALZER 1989). Die Förden der Kieler Bucht, in denen das Sediment am höchsten mit Metallen belastet ist, wurden in die Berechnung nicht einbezogen.

4.4 Porenwasserprofile der Abbauprodukte und Oxidationsmittel der organischen Substanz

Tiefenprofile im Porenwasser von SO_4^{2-} , H_2S , t-CO_2 und der Nährstoffe (NH_4^+ , PO_4^{3-} , SiO_4) der unterschiedlichen Sedimenttypen und Stationen (Abb. 7 und 9) wurden gemessen, um Aussagen zum Abbau der organischen Substanz und der Redoxbedingungen im Sediment treffen zu können. Die unterschiedlichen Sedimenttypen und Stationen haben jeweils typische Porenprofile mit unterschiedlich steilen Porenwassergradienten und damit typische Abbaubedingungen der organischen Substanz. In den Schlickten sind die steilsten Porenwassergradienten ausgebildet und in den Schlicksanden die flachsten (Abb. 7 und 9). Die Steigung der Gradienten ist vom C_{org} -Fluß zum Sediment beziehungsweise zur C_{org} -Akkumulationsrate abhängig. Dieses wird in den verschiedenen Schlickstationen besonders deutlich. Hier werden, entsprechend der Zunahme der C_{org} -Akkumulationsraten, von der Dorschmulde 21 m über Bokniseck 28 m bis hin zur inneren Eckernförder Bucht die Porenwassergradienten zunehmend steiler. Der C_{org} -Gehalt ist in diesen Stationen mit zumeist 4 - 5 % sehr ähnlich und hat damit nur einen eher untergeordneten Einfluß auf die Profile. Diese Zusammenhänge wurden bereits in früheren Untersuchungen beschrieben (BERNER 1980; BENDER & HEGGIE 1984; BALZER 1989; MURRAY & KUIVILA 1990). In den Stationen mit einer größeren Benthosbesiedlung (Dorschmulde 21 m; Bokniseck 20 m) zeigen die Porenwassergradienten insbesondere von PO_4^{3-} bedingt durch Bioturbation bis in etwa 5 cm Sedimenttiefe teilweise eine weniger steile Zunahme (Abb. 9). Im folgenden werden die Porenwassertiefenprofile der einzelnen Abbauprodukte und Oxidationsmittel der organischen Substanz vorgestellt (Abb. 7):

SO_4^{2-} hat als Oxidationsmittel der organischen Substanz unterhalb der Bioturbationszone eine negative Korrelation zu den Abbauprodukten des organischen Materials (t-CO_2 und Nährstoffe).

Im Schlick der inneren und mittleren Eckernförder Bucht ist SO_4^{2-} in bereits 15 - 30 cm Sedimenttiefe vollständig reduziert. Da unterhalb der SO_4^{2-} -Reduktionszone organische Substanz durch Methanogenese abgebaut wird (Tab. 1, Seite 2; DEVOL et al. 1984; JÖRGENSEN 1990), dürfte hier bereits in sehr geringen Sedimenttiefen eine Methanbildung stattfinden. Im Schlick der Dorschmulde in der offenen Ostsee verringern sich die SO_4^{2-} -Konzentrationen mit der Tiefe dagegen kaum. Im Sandschlick wird SO_4^{2-} kaum und im Schlicksand nicht messbar reduziert. Dennoch ist auch im Schlicksand eine SO_4^{2-} -Reduktion vorhanden, da hier H_2S im Porenwasser auftritt.

Unter anaeroben Bedingungen wird SO_4^{2-} bakteriell zu H_2S reduziert, wobei organischer Kohlenstoff oxidiert wird (Tab. 1, Seite 2). Allerdings entsprechen die H_2S -Konzentrationen nicht vollständig dem reduzierten Anteil des Sulfates. Das ist darauf zurückzuführen, daß ein Teil des H_2S als Eisensulfid aus dem Porenwasser ausgefällt wurde. Zusätzlich ist der Gradient des H_2S -Tiefenprofils weniger steil als der des SO_4^{2-} -Tiefenprofils, da der Diffusionskoeffizient von HS^- größer

ist (Li & GREGORY 1974). Im Schlick der inneren und mittleren Eckernförder Bucht erreicht H_2S genau in der Tiefe sein Maximum, in der SO_4^{2-} eben noch nachweisbar ist. In größeren Sedimenttiefen, in denen SO_4^{2-} vollständig reduziert ist, wird kein oder nur sehr wenig (aus dem Schwefelgehalt abgebauten organischer Substanz) H_2S freigesetzt. Hier verringern sich die H_2S -Konzentrationen durch die Ausfällung von Eisensulfidmineralen. In der Eckernförder Bucht ist H_2S bereits direkt unterhalb der Sediment/Wasser-Grenzfläche nachweisbar. Auch im Winter hat bei gut durchmischtem, O_2 -gesättigtem Bodenwasser der Kernabschnitt 0.5 - 1.0 cm Sedimenttiefe bei Bokniseck 28 m einen H_2S -Gehalt von 2.0 $\mu\text{mol/l}$. Dagegen ist H_2S im Schlick der Dorschmulde erst unterhalb von 5 - 15 cm Sedimenttiefe nachweisbar. In der Dorschmulde erreicht H_2S eine Konzentration von 300 $\mu\text{mol/l}$, während in der Eckernförder Bucht im Schlick die Konzentrationen bis auf 3 mmol/l ansteigen. Diese Meßwerte zeigen den extrem anoxischen Charakter der Schlicksedimente der Eckernförder Bucht.

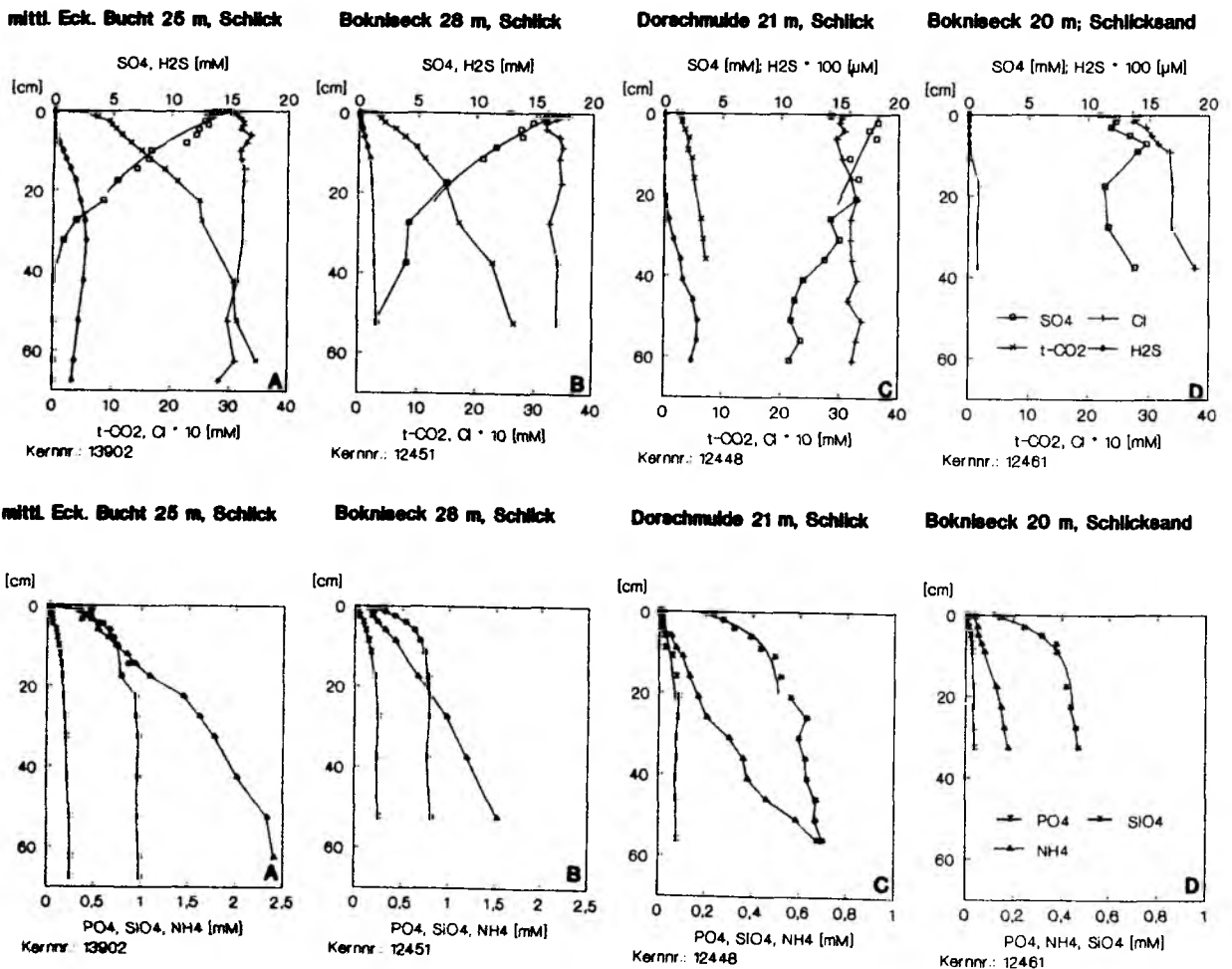


Abb. 7: Tiefenprofile von Cl^- , t-CO_2 , SO_4^{2-} und H_2S (obere Reihe) sowie NH_4^+ , PO_4^{3-} und SiO_4 (untere Reihe) im Porenwasser im Schlick der mittleren Eckernförder Bucht 25 m (A), in Bokniseck 28 m (B), in der Dorschmulde 21 m (C) und im Schlicksand bei Bokniseck 20 m (D). Für PO_4^{3-} , SiO_4 und SO_4^{2-} ist die für die Berechnung der Freisetzungsraten erstellte exponentielle Anpassung bis in 20 cm Sedimenttiefe aufgeführt. Der teilweise unterschiedliche Maßstab ist zu beachten.

Im Sandschlick (Bokniseck 24 m) ist H_2S ab 2 - 4 cm Sedimenttiefe nachzuweisen und erreicht in 20 cm mit 20 - 1800 $\mu\text{mol/l}$ sehr unterschiedliche Konzentrationen. Im Schlicksand (Bokniseck 20 m) ist H_2S ab 4 - 8 cm Tiefe nachweisbar. Dagegen ist im Schlicksand der Dorschmulde 19 m kein H_2S nachweisbar.

Die t-CO_2 -Konzentrationen steigen im Porenwasser im Verhältnis von durchschnittlich 1.8 : 1 zum reduzierten SO_4^{2-} an (Abb. 8). Das zeigt, daß die organische Substanz durch die Reduktion von SO_4^{2-} in etwa entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis von 2 : 1 (Tab. 1, Seite 2) abgebaut wird. Der durch Carbonatlösung und -fällung gebildete oder entfernte Anteil von t-CO_2 ist gering. Ähnliche Verhältnisse wurden in anderen anoxischen Porenwässern gemessen (ELDERFIELD et al. 1981; DEVOL 1987; KLUMP & MARTENS 1987).

Die NH_4^+ -Konzentrationen nehmen an der Sediment/Wasser-Grenzfläche zumeist sehr steil zu. Eine Grenzkonzentration konnte bis in 70 cm Sedimenttiefe (Beprobungstiefe) nicht festgestellt werden. Die NH_4^+ -Konzentrationen weisen in der SO_4^{2-} -Reduktionszone eine lineare Beziehung zu den t-CO_2 - und SO_4^{2-} -Konzentrationen im Porenwasser auf (Abb. 8). Das mittlere molare C/N-Verhältnis im Porenwasser liegt bei 16.5 und ist höher als das mittlere C/N-Verhältnis im partikulären organischen Material, das BALZER et al. (1987) mit 11.4 angeben. Da der Diffusionskoeffizient von NH_4^+ größer ist als der von HCO_3^- (19.8 bzw. $11.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ bei 25°C , LI & GREGORY 1974) entspricht jedoch das Verhältnis der Flüsse zwischen NH_4^+ und t-CO_2 etwa dem mittleren partikulären C/N-Verhältnis. Eine Adsorption von NH_4^+ am Sediment (ROSENFELD 1979) hat in der Kieler Bucht eher nur eine geringere Bedeutung.

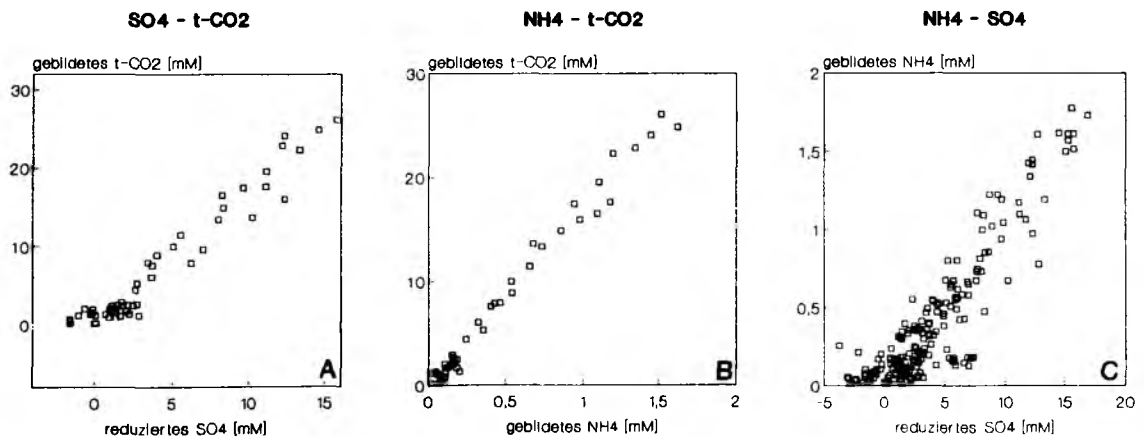


Abb. 8: Korrelation von im Porenwasser gebildetem t-CO_2 - reduziertem SO_4^{2-} (Bild A), von gebildetem t-CO_2 - gebildetem NH_4^+ (Bild B) und von reduziertem SO_4^{2-} - gebildetem NH_4^+ (Bild C). Gebildetes t-CO_2 = Gemessenes t-CO_2 minus entsprechend der Cl^- -Konzentration erwartetes t-CO_2 . Reduziertes SO_4^{2-} = Entsprechend der Cl^- -Konzentration erwartetes SO_4^{2-} minus gemessenes SO_4^{2-} . Durch die Oxidation von Sulfiden ist die Konzentration von SO_4^{2-} im Porenwasser teilweise höher, als es entsprechend der Salinität zu erwarten wäre.

NO_3^- wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht gemessen, da für die NO_3^- -Bestimmung größere Porenwasserprobenmengen benötigt werden. Diese standen nicht zur Verfügung. KÄHLER (1990) beschreibt höchste NO_3^- -Konzentrationen in den Sanden, niedrigste in den Schlickten. Die Konzentrationen sind direkt unter der Sediment/Wasser-Grenzfläche im Porenwasser meist höher als im Meerwasser und nehmen in allen Sedimenten mit der Tiefe rasch ab. Diese Abnahme ist um

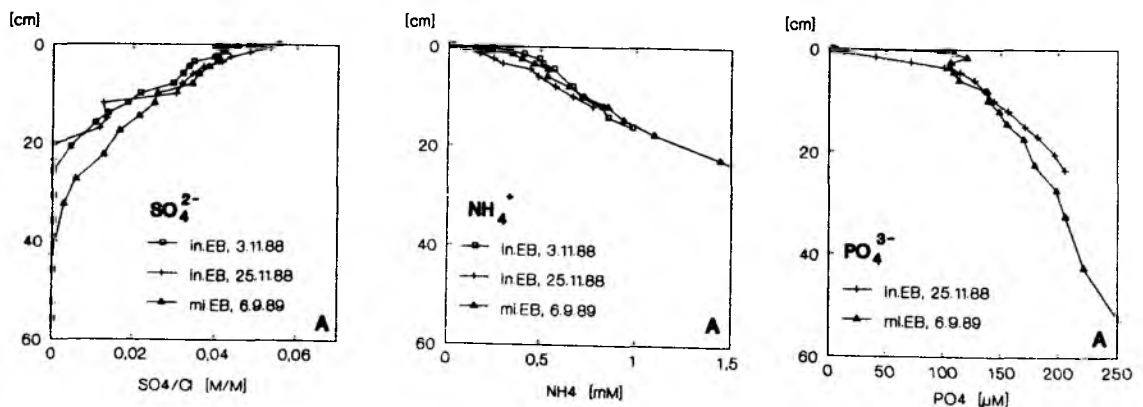
so steiler, je anoxischer die Sedimente sind. Im Sommer und Herbst ist NO_3^- im Porenwasser gar nicht oder nur in geringen Konzentrationen vorhanden (KÄHLER 1990).

Die PO_4^{3-} -Konzentrationen liegen in geringen Sedimenttiefen im oxischen Porenwasser oft kaum höher als im Bodenwasser. Im anoxischen Porenwasser dagegen steigen die PO_4^{3-} -Konzentrationen bis in etwa 20 cm Sedimenttiefe rasch an, darunter nur noch sehr langsam. Damit weicht das N/P-Verhältnis in den Porenwässern deutlich vom Redfieldverhältnis ab. Dieser Profilverlauf ist darauf zurückzuführen, daß PO_4^{3-} im oxischen Sedimentbereich an Fe-(Hydr)oxiden adsorbiert. In etwas tieferen Sedimentschichten werden die Fe-(Hydr)oxide reduziert. Dabei wird das adsorbierte PO_4^{3-} freigesetzt (BALZER 1986; KROM & BERNER 1981).

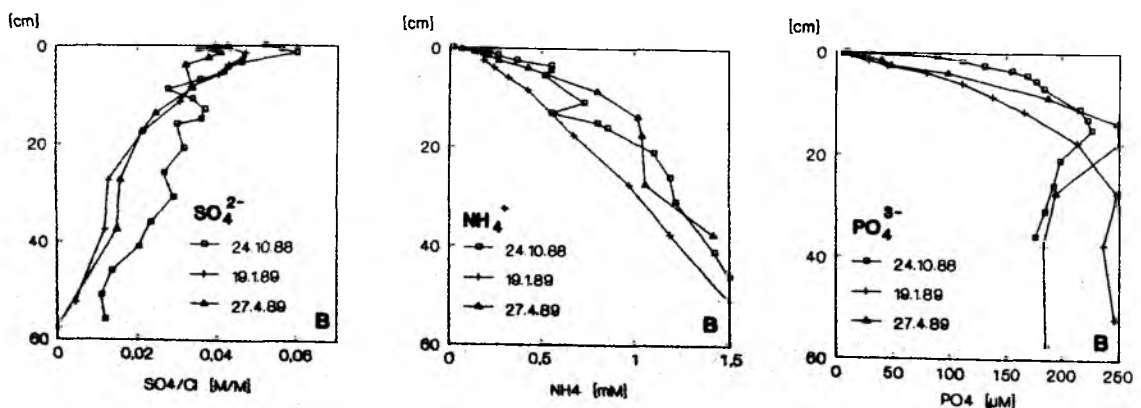
SiO_4 erreicht in etwa 20 cm Sedimenttiefe eine Grenzkonzentration. Die Konzentrationen nehmen in größeren Sedimenttiefen teilweise wieder ab.

Um Variationen der Abbauprodukte und Oxidationsmittel der organischen Substanz in den Porenwasserprofilen zu erfassen, wurden einige Stationen (innere und mittlere Eckernförder Bucht 25 m, Bokniseck 20 m, 24 m und 28 m, Dorschmulde 21 m) mehrfach zu verschiedenen Jahreszeiten beprobt (Abb. 9). Zwischen den an einer Station gemessenen NH_4^+ -, PO_4^{3-} -, t-CO_2 -, SO_4^{2-} - und H_2S -Tiefenprofilen sind nur leichte Unterschiede vorhanden. Diese sind zumeist auf kleinräumige Variationen von z.B der Benthosaktivität, der Sedimentzusammensetzung und der C_{org} -Akkumulationsrate an einer Station zurückzuführen.

Innere und mittlere Eckernförder Bucht 25 m, Schlick:



Bokniseck 28 m, Schlick:



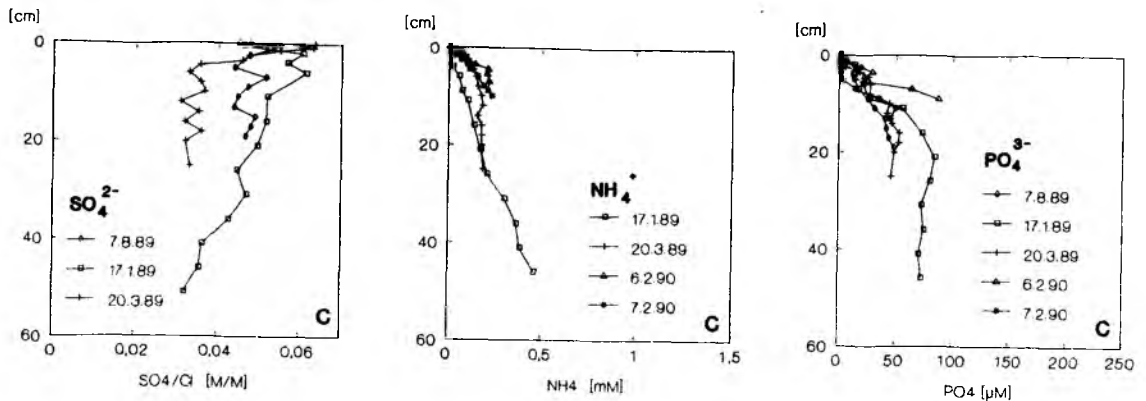
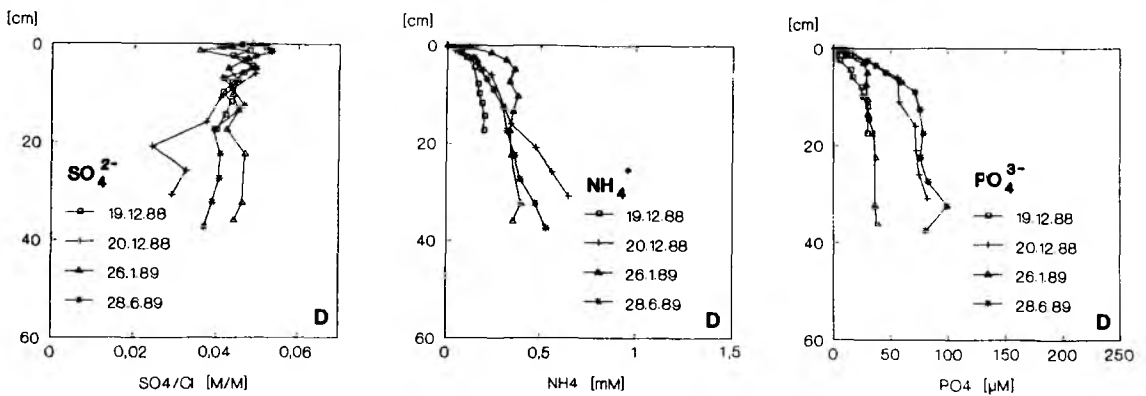
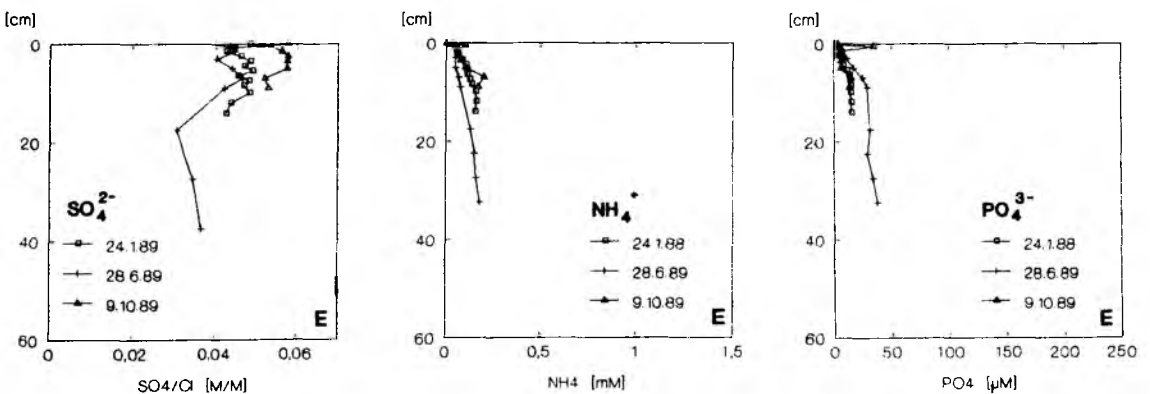
Dorschmulde 21 m, Schlick:**Bokniseck 24 m, Sandschlick:****Bokniseck 20 m, Schlicksand:**

Abb. 9: Variationen von SO_4^{2-} , NH_4^+ und PO_4^{3-} im Schlick der inneren und mittleren Eckernförder Bucht 25 m (Reihe A), in Bokniseck 28 m (Reihe B), in der Dorschmulde 21 m (Reihe C), im Sandschlick in Bokniseck 24 m (Reihe D) und im Schlicksand in Bokniseck 20 m (Reihe E). Erklärungen werden im Text gegeben.

Eine deutliche Saisonalität ist in tieferen Sedimentschichten beim anoxischen Abbau der organischen Substanz nicht meßbar. Dagegen sind bei anoxischen Bedingungen in der Wassersäule an der Sediment/Wasser-Grenzfläche insbesondere die PO_4^{3-} -, aber auch die NH_4^+ - und H_2S -Profile steiler (Bokniseck 28 m am 24.10.88; mittlere Eckernförder Bucht am 3.11.88 und 6.9.89; Abb. 9).

Das wird auch aus den erhöhten molekular diffusiven Flüssen von PO_4^{3-} und NH_4^+ über die Sediment/Wasser-Grenzfläche (Tab. 5) ersichtlich. BALZER (1984) führt die bei anoxischem Bodenwasser höheren Nährstoffflüsse über die Sediment/Wasser-Grenzfläche auf die Zersetzung der unter anoxischen Bedingungen absterbenden organischen Substanz und beim PO_4^{3-} zusätzlich auf eine anorganische Freisetzung des an Fe-(Hydr)oxiden adsorbierten PO_4^{3-} zurück. Beim NH_4^+ spielt die fehlende Nitrifikation/Denitrifikation (KÄHLER 1990) eine Rolle.

Es wurden Porenwasserflüsse der Abbauprodukte und Oxidationsmittel der organischen Substanz über die Sediment/Wasser-Grenzfläche errechnet. Diese werden in Tab. 5 gezeigt.

Tab. 5: Molekular diffusive und effektive Porenwasserflüsse von PO_4^{3-} , SiO_4 und NH_4^+ über die Sediment/Wasser-Grenzfläche in die Wassersäule und von SO_4^{2-} ins Sediment. Für den NH_4^+ -Fluß werden zwei Werte angegeben (Kap. 2.4). Denn die NH_4^+ -Gradienten wurden aus dem Bodenwasser und dem obersten Kernabschnitt ($G_{0-0.5}$) sowie dem Bodenwasser und den obersten beiden Kernabschnitten ermittelt ($G_{0-1.0}$). Die k_{bio} zur Berechnung der effektiven Flüsse sind DICKE (1986), KITLAR (1988) und BALZER (1989) entnommen. Die Daten zur Berechnung der Flüsse sind im Anhang, Tab. 5 aufgeführt.

		molekular diffusive Flüsse:					effektive Flüsse:				
Kernnr.	Datum	PO ₄ ³⁻	SiO ₄	NH ₄ ⁺ G _{0-1.0}	NH ₄ ⁺ G _{0-0.5}	SO ₄ ²⁻	k _{bio}	PO ₄ ³⁻	SiO ₄	NH ₄ ⁺ G _{0-1.0}	NH ₄ ⁺ G _{0-0.5}
		[----- mM * m ⁻² * d ⁻¹ -----]							[----- mM * m ⁻² * d ⁻¹ -----]		
innere Eckernförder Bucht:											
12443	25.11.88	0.107	0.89	0.8	1.7	7.9	1	0.11	0.9	0.8	1.7
13126	3.11.88		1.18	3.2	7.3	7.3	1		1.2	3.2	7.3
mittlere Eckernförder Bucht:											
13902	6.9.89	1.1	0.64	1.9	3.9	3.7	1	1.1	0.6	1.9	3.9
Bokniseck 28 m:											
13121	24.10.88	0.319	1.30	1.3	2.1	2.9	1	0.32	1.3	1.3	2.1
12451	19.1.89	0.056	0.57	1.3		2.6	1	0.06	0.6	1.3	
12457	27.4.89	0.064	0.69	1.0	1.4	1.5	1	0.06	0.7	1.0	1.4
Dorschmulde 21 m:											
12448	17.1.89	0.014	0.27	0.07	0.04	0.5	2.5	0.04	0.68	0.18	0.1
12456	20.3.89	0.014	0.27	0.31	0.92		2.5	0.04	0.68	0.78	2.3
12464	7.8.89	0.008					2.5	0.02			
12468	6.2.90		0.40	0.21	0.33		2.5		1.00	0.53	0.83
Bokniseck 24 m:											
12445	19.12.88	0.011	0.45	0.40	0.59		2	0.022	0.90	0.80	1.18
12462	28.6.89	0.028	0.41	0.28			2	0.056	0.82	0.56	
Bokniseck 20 m:											
12452	24.1.89	0.001	0.08	0.08	0.11		2.5	0.003	0.2	0.2	0.3
12461	28.6.89	0.002	0.04				2.5	0.005	0.1		
12467	9.10.89	0.001	0.02	0.06	0.11		2.5	0.003	0.1	0.2	0.3

Die hier vorgestellten und zum Teil gemeinsam mit P. KROST gemessenen Tiefenprofile (KROST 1990) zeigen eine gute **Vergleichbarkeit mit anderen Untersuchungen** über Porenwässer aus küstennahen Sedimenten (MURRAY et al. 1978; KLUMP & MARTENS 1981; CHRISTENSEN et al. 1987; DEVOL 1987 und andere). Für die Kieler Bucht liegen Porenwasserprofile der Station Bokniseck 20 m von BALZER (1984) vor, die trotz geringerer Auflösung ebenfalls gut mit denen dieser Arbeit übereinstimmen. Nährstoffprofile der Station Bokniseck 20 m von DICKE (1986) sind etwas steiler. Auch die Tiefenprofile von DAHMKE et al. (1986) und IVERT (1990) vom Schlick und Sandschlick der äußeren Eckernförder Bucht zeigen einen ähnlichen Profilverlauf. Dagegen haben die über ein ganzes Jahr gemessenen Nährstoffprofile aus dem Porenwasser von POLLEHNE (1981 und 1986) meist in geringeren Sedimenttiefen die höchsten Konzentrationen. Dieser Profilverlauf ist jedoch wenig wahrscheinlich (BERNER 1980). Aus tieferen Sedimentschichten (bis 7 m) der Eckernförder Bucht werden von WHITICAR (1978) Porenwasserdaten vorgestellt. Bis in 60 cm Sedimenttiefe sind in den Profilen von WHITICAR (1978) die Nährstoffkonzentrationen teilweise höher als in dieser Arbeit.

4.5 Porenwasserprofile von Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Cd

Die unterschiedlichen Sedimenttypen und Stationen haben jeweils typische Metallporenwasserprofile. Der Profilverlauf ist im wesentlichen von den Redoxbedingungen im Sediment abhängig.

Im Porenwasser der **Schlicksande** (Bokniseck 20 m) und im **Schlick der Dorschmulde** haben Fe, Mn und Co direkt unterhalb der Sedimentoberfläche im oxischen Porenwasserbereich zumeist niedrige Konzentrationen (Abb. 10 B und D).

In etwa 0.5 cm Sedimenttiefe steigen im Porenwasser zuerst die Mn^{2+} - und Co^{2+} -Konzentrationen und in oftmals nicht merklich größeren Sedimenttiefen die Fe^{2+} -Konzentrationen an. Das ist auf die Reduktion von Mn-, Co- und Fe-(Hydr)oxiden zurückzuführen. Fe- und Co-Tiefenprofile haben in den Porenwässern fast immer einen ähnlichen Verlauf. Durch Sulfidausfällungen hervorgerufene niedrige Fe- und Co-Konzentrationen treten unterhalb von 2 - 5 cm Tiefe auf.

Die Ni-, Cu- und Cd-Konzentrationen sind im Schlicksand (Bokniseck 20 m) und im Schlick der Dorschmulde im obersten Kernabschnitt - das ist der oxische Tiefenbereich mit niedrigen Fe- und Mn-Konzentrationen - meist deutlich höher als im Meerwasser (Abb. 10 B und D). Ab 0.5 cm Sedimenttiefe verringern sich Cu und Cd auf sehr niedrige Konzentrationen, die deutlich unter denen in der Wassersäule liegen. Die Ni-Konzentrationen verringern sich dagegen anders als Cu und Cd zumeist erst in einer etwas größeren Tiefe von 1.5 - 3 cm auf Konzentrationen zwischen 0.4 und 0.7 $\mu g/l$. Ni weist damit in dem Tiefenbereich, in dem gelöstes Co und Fe in hohen Konzentrationen vorliegen, ebenfalls hohe Konzentrationen auf.

Im **Schlick** (Bokniseck 28 m und mittlere Eckernförder Bucht 25 m) und im **Sandschlick** (Bokniseck 24 m) beginnen die für die Mn- und Fe-Reduktionszone typischen hohen Konzentrationen bereits direkt unter der Sediment/Wasser-Grenzfläche (Abb. 10 A und C). Die oxische Sedimentschicht ist hier so geringmächtig, daß die darin typischen niedrigeren Mn-, Fe- und Co-Konzentrationen mit 0.5 cm mächtigen Kernabschnitten nicht mehr getrennt erfaßt werden können. Durch Sulfidausfällungen bedingte niedrige Fe- und Co-Konzentrationen beginnen im Sandschlick und Schlick der Eckernförder Bucht ab einem Zentimeter Sedimenttiefe.

Die Cu- und Cd-Konzentrationen sind im Sandschlick und im Schlick der Eckernförder Bucht auch bereits im obersten Kernabschnitt sehr niedrig (Abb. 10 A und C).

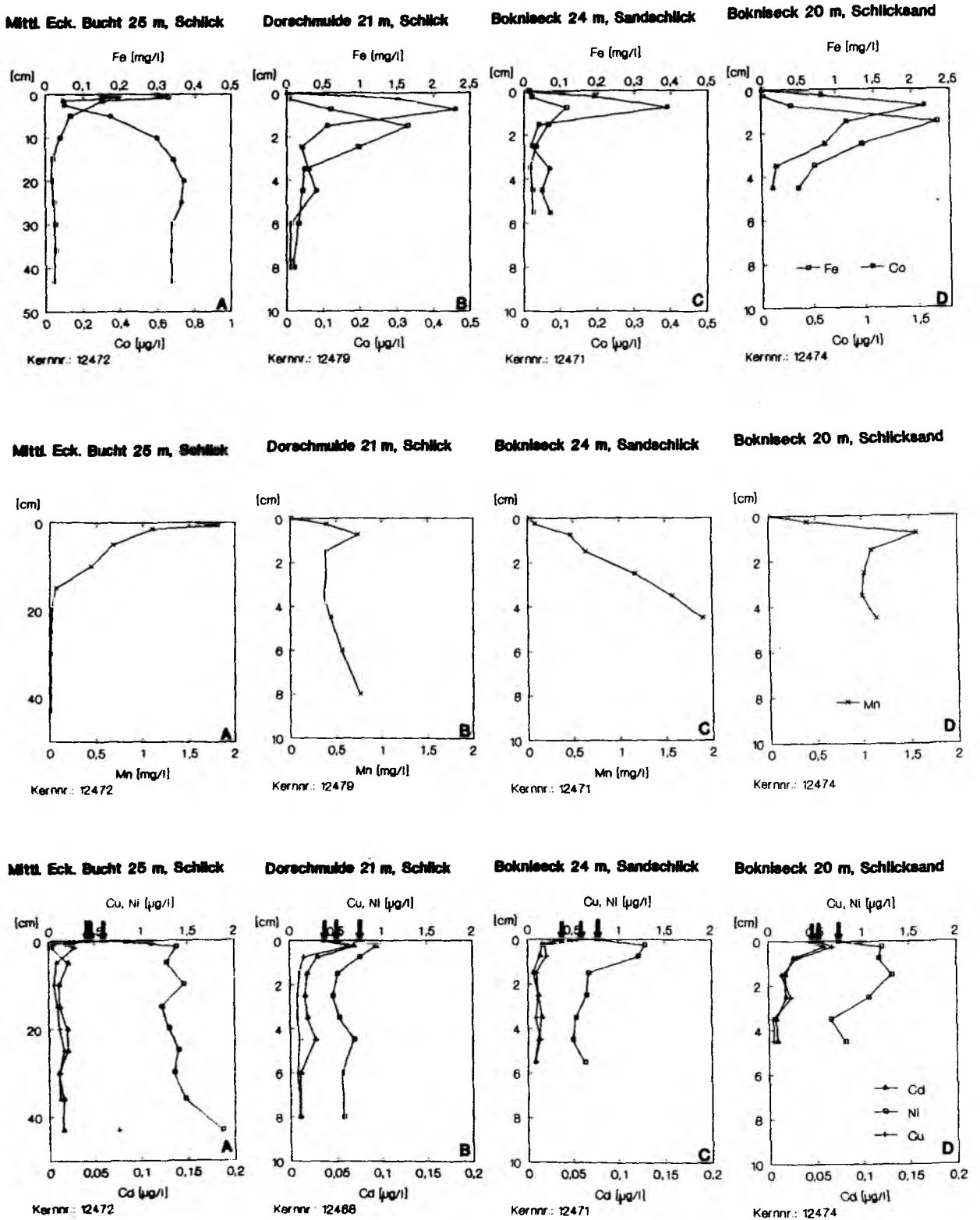


Abb. 10: Tiefenprofile von Fe und Co (obere Reihe), Mn (mittlere Reihe), Cd, Cu und Ni (untere Reihe) im Porenwasser im Schlick der mittleren Eckernförder Bucht 25 m (A), im Schlick der Dorschmulde 21 m (B), im Sandescklick bei Bokniseck 24 m (C) und im Schlicksand bei Bokniseck 20 m (D). Die Pfeile zeigen die Bodenwasserkonzentrationen. Der teilweise unterschiedliche Maßstab ist zu beachten.

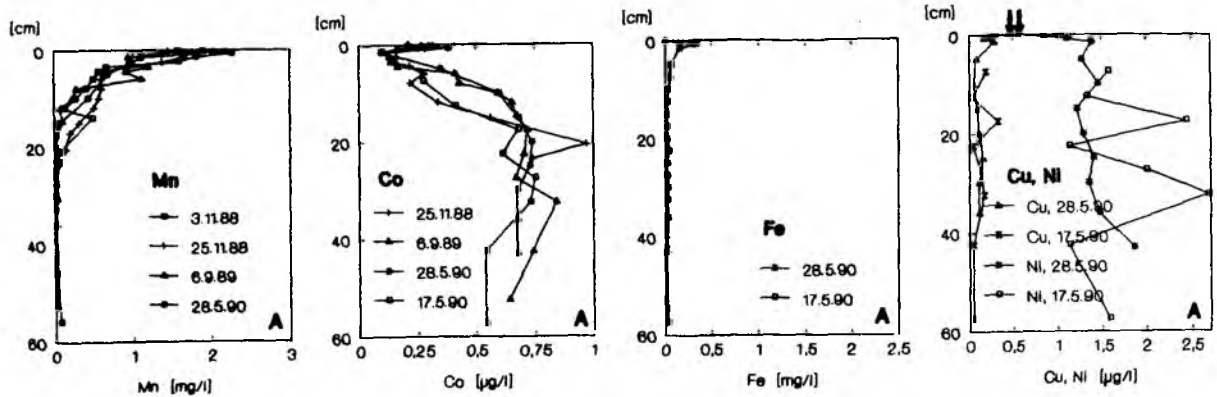
Im Sandschlick (Bokniseck 24 m) zeigt Ni anders als Cd und Cu ein Konzentrationsmaximum an der Grenzfläche (Abb. 10 C). Das gelöste Ni verhält sich im Sandschlick sehr ähnlich wie das gelöste Fe und Co.

In den Schlickten der Eckernförder Bucht ist Ni bis zu 5fach höher als in den übrigen sulfidhaltigen Porenwässern. Auch die gelösten Co-Konzentrationen steigen in den Schlickten der Eckernförder Bucht unterhalb einer Tiefe von 4 cm um etwa eine Größenordnung auf maximal $0.9 \mu\text{g/l}$ an und zeigen eine deutliche Abhängigkeit von H_2S . Dagegen liegen die Cd- und Cu-Konzentrationen in den sulfidhaltigen Porenwässern immer sehr niedrig und zeigen keine Unterschiede zwischen den höher H_2S -haltigen Porenwässern der Eckernförder Bucht und den übrigen geringer H_2S -haltigen Porenwässern.

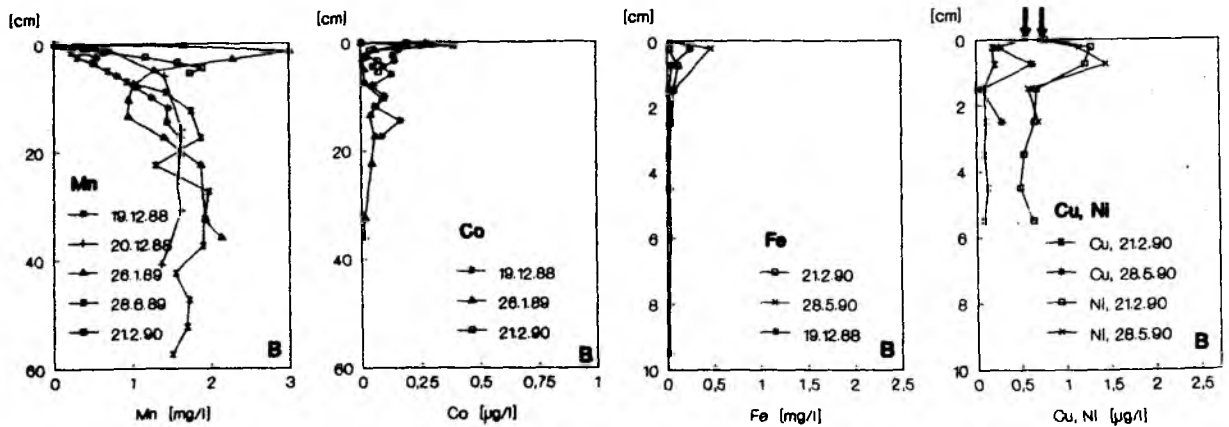
Die gelösten Mn-Konzentrationen (Abb. 10, 11 und Abb. 16, Seite 48) unterscheiden sich erheblich im sulfidischen Bereich der verschiedenen Sedimenttypen und Stationen. Im Schlick der inneren und mittleren Eckernförder Bucht sind die gelösten Mn-Konzentrationen im obersten Kernabschnitt am höchsten und nehmen darunter rasch ab. In 30 cm Tiefe liegen die Konzentrationen mit 0.01 mg/l sehr niedrig. In der äußeren Eckernförder Bucht (Bokniseck 28 m) steigen die Mn-Konzentrationen in 15 - 20 cm Tiefe zu einem zweiten Konzentrationsmaximum (von bis zu 5 mg/l) an. Sie verhalten sich damit in dieser Tiefe anders als in der inneren und mittleren Eckernförder Bucht (Abb. 16, Seite 48). Im Porenwasser des Sandschlicks (Bokniseck 24 m) und des Schlicksandes (Bokniseck 20 m) nimmt die Mn-Konzentration mit der Tiefe allmählich zu und erreicht in 10 - 20 cm Tiefe eine Grenzkonzentration von 1.5 bis 2.0 mg/l im Sandschlick und von 0.4 bis 1.1 mg/l im Schlicksand (Abb. 11).

Um **Variationen der Metalle** in den Porenwasserprofilen zu erfassen, wurden die Schlickstationen (mittlere Eckernförder Bucht 25 m und Dorschmulde 21 m) und die Schlicksandstation (Bokniseck 20 m) mehrfach beprobt (Abb. 11). Ähnlich wie bei den Nährstoffen sind im anoxischen Sedimentbereich die Schwankungen zwischen den unterschiedlichen Metalltiefenprofilen relativ gering und überwiegend auf kleinräumige Variationen innerhalb einer Station zurückzuführen. Im Schlicksand in Bokniseck 20 m sind im obersten Kernabschnitt (0 - 0.5 cm Sedimenttiefe) im Herbst die Fe-Konzentrationen höher und die Cu- und Cd-Konzentrationen niedriger als in den übrigen Jahreszeiten (Abb. 11, Reihe C). Die Unterschiede im Herbst können darauf zurückgeführt werden, daß der oxische Porenwasserbereich in dieser Jahreszeit geringmächtig wird. Im Herbst fallen Cu und Cd bereits im obersten Kernabschnitt als Sulfide aus. Mn und Fe werden dagegen gelöst. Jahreszeitliche Schwankungen der Mächtigkeit des oxischen Porenwasserbereiches zeigen auch die NO_3^- -Porenwassertiefenprofile und die O_2 -Zehrungsdaten von KÄHLER (1990). Die jahreszeitlich eher konstanten SO_4^{2-} - und NH_4^+ -Porenwasserprofile sind dagegen ein Hinweis, daß der anoxische Abbau der organischen Substanz nur geringen saisonalen Variationen unterliegt. Saisonale Variationen scheinen damit im obersten Zentimeter des Sediments am deutlichsten ausgeprägt zu sein. Sie sind weitgehend auf das saisonal unterschiedliche Sauerstoffangebot der Wassersäule zurückzuführen.

Innere und mittlere Eckernförder Bucht 25 m, Schlick:



Bokniseck 24 m, Sandschlick:



Bokniseck 20 m, Schlicksand:

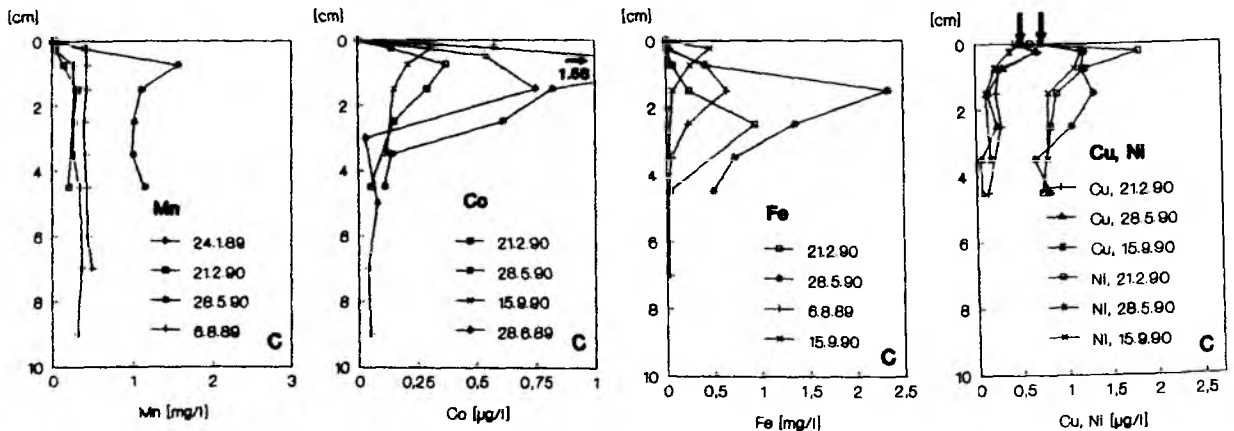


Abb. 11: Variationen von Mn, Co, Fe, Ni und Cu im Porenwasser im Schlick der mittleren Eckernförder Bucht 25 m (Reihe A), im Sandschlick in Bokniseck 24 m (Reihe B) und im Schlicksand in Bokniseck 20 m (Reihe C). Die Pfeile zeigen die mittleren Bodenwasserkonzentrationen. Der teilweise unterschiedliche Tiefenmaßstab ist zu beachten. Erklärungen werden im Text gegeben.

Der hier vorgestellte Profilverlauf der Metalle im Porenwasser zeigt eine gute **Vergleichbarkeit mit anderen Untersuchungen** aus dem anoxischen frühdiagenetischen Milieu (ALLER 1980; ELDERFIELD et al. 1981; EMERSON et al. 1984; PEDERSEN 1985; SUGAI 1987; GOBEIL et al. 1987 u.a.). Auch die Konzentrationen der in dieser Untersuchung im anoxischen Tiefenbereich der Porenwässer gemessenen Metalle sind mit Ergebnissen anderer Untersuchungen vergleichbar (Tab. 6). Im oxischen Porenwasserbereich liegen dagegen die Cu- und Cd-Konzentrationen dieser Untersuchung eher im unteren Bereich der bisher bekannten Daten (Tab. 6). Das ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die SO_4^{2-} -Reduktionszone in der Kieler Bucht bereits in sehr geringen Sedimenttiefen beginnt. Der oxische Porenwasserbereich konnte deshalb nie vom postoxischen Bereich - hier liegen die Cu- und Cd-Konzentrationen bereits wieder niedriger - vollständig getrennt erfaßt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Cd-, Cu-, Ni- und Mn-Konzentrationen aus dem Überstand der Sedimentkerne (Bodenwasser) sind mit Daten aus der Wassersäule der Kieler Bucht von KREMLING & PETERSEN (1984) gut vergleichbar.

Tab. 6: Vergleich von Cu-, Cd- und Ni-Konzentrationen in marinen Porenwässern aus dem anoxischen frühdiagenetischen Milieu.

Autoren:	Cu [nmol/l]	Cd [nmol/l]	Ni [nmol/l]
WESTERLUND et al. (1986):			
anoxischer Tiefenbereich	1.6-2.4	0.02-0.06	10 -17
GOBEIL & SILVERBERG (1988):			
oxischer Tiefenbereich		1.2-5.2	
anoxischer Tiefenbereich		0.1-0.5	
PEDERSEN (1985):			
oxischer Tiefenbereich	20		
anoxischer Tiefenbereich	0.3		
ELDERFIELD et al. (1981):			
oxischer Tiefenbereich	100	< 0.4	20 -100
anoxischer Tiefenbereich	< 15	< 0.4	< 10 -30
EMERSON et al. (1984):			
oxischer Tiefenbereich	100	85	85
anoxischer Tiefenbereich		< 2	20
Diese Arbeit:			
oxischer Tiefenbereich	15 - 20	0.7-1.1	20 -60
anoxischer Tiefenbereich	1.5	0.1	8 -17

In Arbeiten vor 1980 wurden meist in Porenwässern Metallkonzentrationen gemessen, die deutlich über den in Tabelle 6 genannten Werten liegen. Erst seit kurzer Zeit weiß man durch Untersuchungen der Wassersäule, daß die meisten älteren Metallanalysen als zu hoch einzustufen sind, da Kontaminationsprobleme nicht hinreichend beachtet wurden (BRULAND 1983; BRÜGMANN 1981). Trotz der erkannten Probleme bei Metallmessungen im Spurenbereich werden bis heute teilweise sehr hohe Konzentrationen im Porenwasser gemessen. Eine umfassende Zusammenstellung der Literatur über Metallmessungen im Porenwasser geben CAMPBELL et al. (1988). Die hohen Meßwerte wurden vor allem darauf zurückgeführt, daß die Löslichkeit der Metalle im

Porenwasser durch organische und sulfidische Komplexe stark erhöht wird. Möglicherweise sind jedoch in einigen Untersuchungen durch Kontamination bei der Probennahme und Porenwasserabtrennung die gemessenen Metallkonzentrationen immer noch zu hoch. Das gilt besonders, wenn Bodenwasserkonzentrationen angegeben werden, die deutlich über dem für die Wassersäule zu erwartenden Konzentrationsbereich liegen.

4.6 Porenwasserfluß von Metallen über die Sediment/Wasser-Grenzfläche

In Sedimenten mit eher oxischen Redoxbedingungen (Bokniseck 20 m und Dorschmulde 21 m) liegen im obersten Kernabschnitt (0 - 0.5 cm Sedimenttiefe) Cd, Cu und Ni in höheren Konzentrationen vor als im Bodenwasser und im darunter ausgebildeten anoxischen Porenwasser. Deshalb ist ein Porenwasserfluß von der Sedimentoberfläche ins Bodenwasser und in tieferliegende Sedimentbereiche vorhanden. Der Fluß vom Sediment ins Bodenwasser wurde mit dem Fickschen Gesetz berechnet (Tab. 7). Dabei wurde die durch Bioturbation erhöhte Freisetzung entsprechend den Angaben von DICKE (1986), KITLAR (1988) und BALZER (1989) berücksichtigt.

Ein wichtiges Ergebnis der Berechnungen ist, daß der Porenwasserfluß von Cd im Vergleich zur Akkumulationsrate im Sediment höher ist als von Cu und Ni (Tab. 7).

Tab. 7: Molekular diffusive und effektive Porenwasserflüsse von Cd, Cu und Ni über die Sediment/Wasser-Grenzfläche. Die Akkumulationsraten der Metalle im Sediment (Tab. 3, Seite 21) werden ebenfalls gezeigt. Die k_{bio} sind DICKE (1986), KITLAR (1988) und BALZER (1989) entnommen. Die Daten zur Berechnung der Porenwasserflüsse werden im Anhang, Tab. 6, Seite 79 aufgeführt.

Kernnr.	Datum	molekular diffusive Flüsse:			k _{bio}	effektive Flüsse:			Metallakkumulationsraten (feste Sedimentphase):		
		Cd	Cu	Ni		Cd	Cu	Ni	Cd	Cu	Ni
		[mg * m ⁻² * y ⁻¹]				[mg * m ⁻² * y ⁻¹]			[mg * m ⁻² * y ⁻¹]		
mittlere Eckernförder Bucht 25 m:											
12472	28.5.90			0.99	1			1.0	1.7	49	53
Dorschmulde 21 m:											
12468	6.2.90	0.10	0.35	1.76	2.5	0.25	0.9	4.4	0.42	22	21
Bokniseck 24 m:											
12471	21.2.90			1.45	2			2.9			
12473	28.5.90			1.58	2			3.2			
Bokniseck 20 m:											
12470	21.2.90	0.023	0.24	0.67	2.5	0.06	0.6	1.7	0.26	9	10
12474	28.5.90	0.013	0.10	0.33	2.5	0.03	0.3	0.8			
12478	15.9.90			0.35	2.5			0.9			

Die Berechnung der Porenwasserflüsse von Metallen ist aus folgenden Gründen problematisch:

- Der Konzentrationsgradient kann nur aus dem Wert für das Bodenwasser und einem einzigen Porenwasserwert (0 - 0.5 cm Sedimenttiefe) ermittelt werden. Cu und Cd werden beim Abbau der organischen Substanz nur unter oxischen Bedingungen in sehr geringen Sedimenttiefen ins Porenwasser freigesetzt. Ein aerobes Milieu im Porenwasser ist nicht im gesamten obersten Kernabschnitt ausgebildet (Kap. 4.8). Es ist zu vermuten, daß unterhalb des oxischen Porenwasserbereiches die Konzentrationen bereits im obersten Kernabschnitt wieder abnehmen. Der reale Konzentrationsgradient von Cu und Cd an der Sediment/Wasser-Grenzfläche ist also steiler und mit Porenwasseruntersuchungen nicht exakt zu erfassen. Ni wird im Gegensatz zu Cd und Cu auch in der Mn-Reduktionszone gelöst. Der Konzentrationsgradient für Ni dürfte deshalb genauer sein.
- WESTERLUND et al. (1986) messen mit Glockeninkubationen in einem Sandschlick bei oxischem Bodenwasser eine (geringe) Freisetzung von Cd, Cu und Ni, obwohl nach einem parallel erstellten Porenwasserprofil ein Fluß dieser Metalle ins Sediment zu erwarten ist. WESTERLUND et al. (1986) führen das auf Freisetzungsprozesse zurück, die direkt an der Grenzfläche stattfinden und mit den gewählten 1 cm Kernabschnitten nicht mehr erfaßbar sind.
- Durch Wellenbewegung, Bioturbation oder Grundfischerei kann Sediment resuspendiert werden. Es ist anzunehmen, daß durch oxischen Abbau des resuspendierten organischen Materials in der Wassersäule in hohem Maße auch Cu, Cd und Ni freigesetzt werden. Das zeigen sehr deutlich künstliche Suspensionsversuche von GERRINGA (1990) und WALLMANN (1990). Dieser Anteil wird mit Porenwasseruntersuchungen nicht erfaßt.

In der Kieler Bucht sind bei stark anoxischen Redoxbedingungen im Sediment (Schlicke der Eckernförder Bucht und Sandschlick in Bokniseck 24 m) im obersten Kernabschnitt die Porenwasserkonzentrationen von Cd und Cu niedriger als im Bodenwasser. Entsprechend diesem Gradienten wäre ein Fluß vom Bodenwasser ins Sediment zu erwarten. Nach den drei besprochenen Punkten kann jedoch bei oxischem Bodenwasser ein geringerer Porenwasserfluß von Metallen vom Sediment ins Bodenwasser nicht ausgeschlossen werden.

Um den Fluß von Metallen aus dem Sediment zu quantifizieren, sind Porenwasseruntersuchungen eine Methode, die als Minimumabschätzung erste Anhaltspunkte für Freisetzungsraten liefert. Genauere Raten können durch Sedimentinkubationen mit Glocken gemessen werden (SUNDBY et al. 1986; WESTERLUND et al. 1986).

Eine weitere Möglichkeit zur Ermittlung der Freisetzungsraten von Metallen aus dem Sediment bietet die Erfassung des Metallflusses aus der Wassersäule zum Sediment mittels Sedimentfallen. Die aus dem Sediment freigesetzte Metallmenge errechnet sich aus der Differenz zwischen der sedimentierten und der im Sediment akkumulierten Metallmenge. Daten über den Fluß von Metallen zum Sediment liegen für die Kieler Bucht nicht vor.

4.7 Metalle im Porenwasser einer Pockenmarke

Die Tiefenprofile der Metalle im Porenwasser einer Pockenmarke in der Eckernförder Bucht verhalten sich durch den Zustrom von Grundwasser (KHANDRICHE in Vorbereitung) anders als in allen übrigen Stationen und werden deshalb getrennt vorgestellt (Abb. 12).

Die im Vergleich zum Meerwasser geringe SO_4^{2-} -Konzentration des Grundwassers wird sehr schnell vollständig reduziert, wenn der Grundwasserkörper in den unteren Bereich der organogenen

Sedimente gelangt. NOTTHOFF (1990) findet an der Basis einer (limnischen) organogenen Schichtenfolge sehr hohe Eisensulfidgehalte in der festen Sedimentphase. Diese werden durch die Reduktion von SO_4^{2-} gebildet, das über das Grundwasser ständig neu zugeführt wird. Das in Richtung Sediment/Wasser-Grenzfläche fließende Grundwasser verhindert, daß SO_4^{2-} -haltiges Meerwasser in größere Sedimenttiefen gelangt, da der molekular diffusive Fluß des Sulfates aus dem Meerwasser im Vergleich zur Strömungsgeschwindigkeit des Grundwassers klein ist (KHANDRICHE in Vorbereitung). Deshalb ist die SO_4^{2-} -Reduktionszone in der Pockenmarke nur sehr geringmächtig, und der Bereich, in dem organische Substanz durch Methanogenese abgebaut wird, beginnt in sehr geringen Sedimenttiefen (KHANDRICHE in Vorbereitung). Analog zum SO_4^{2-} kann wegen der Grundwasserströmung das bei der SO_4^{2-} -Reduktion gebildete H_2S nicht ins Sediment diffundieren. Bereits ab 10 cm Sedimenttiefe ist H_2S nicht mehr nachweisbar (Abb. 12 A). Der Abbau von C_{org} im methanischen Bereich wird durch die hohen NH_4^+ -Konzentrationen im Porenwasser dokumentiert. Die NH_4^+ -Konzentrationen nehmen in der Pockenmarke mit zunehmender Sedimenttiefe ab (Abb. 12 A), da die NH_4^+ -Konzentration im Grundwasser gering ist. Unterhalb der organogenen Schichten wird kein C_{org} mehr abgebaut und entsprechend kein NH_4^+ freigesetzt.

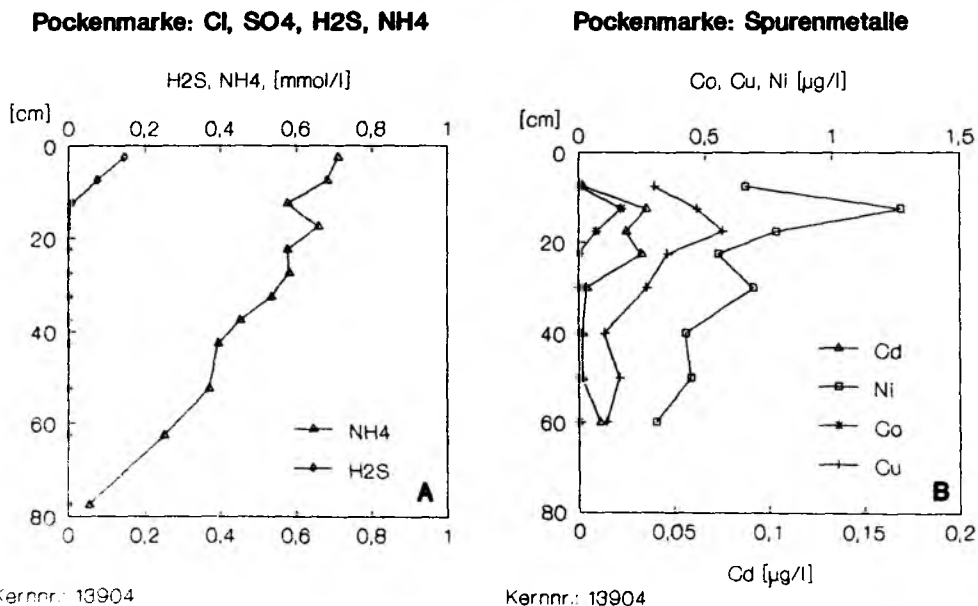


Abb. 12: Tiefenprofile von H_2S und NH_4^+ (Bild A) und Co, Ni, Cu und Cd (Bild B) im grundwasserbeeinflussten Porenwasser einer Pockenmarke in der Eckernförder Bucht. Weitere Porenwasserbestandteile werden von KHANDRICHE (in Vorbereitung) gezeigt.

Die Metallkonzentrationen liegen im H_2S -freien methanischen Porenwasser der Pockenmarke unterhalb von 30 cm Sedimenttiefe sehr niedrig (Abb. 12 B). Im darüberliegenden ebenfalls H_2S -freien methanischen Bereich des Schlickes steigen die Metallkonzentrationen deutlich an. Im sulfidischen Porenwasserbereich (0 - 10 cm Sedimenttiefe) sind die Metallkonzentrationen sehr niedrig (Abb. 12 B).

Für die niedrigen Metallkonzentrationen im H_2S -freien methanischen Porenwasser kommen zwei Ursachen in Frage:

- Bei der für größere Sedimenttiefen postulierten Reduktion des Sulfates aus dem Grundwasser werden die Metalle als geringlösliche Metallsulfide aus dem Porenwasser entfernt.
- Die gelösten Metalle können durch Adsorptionsreaktionen sehr wirksam an die Feinfraktion der Sedimente gebunden werden.

Der Anstieg der Metallkonzentrationen im Porenwasser der organogenen Schlicke oberhalb von 30 cm Sedimenttiefe ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß beim Abbau der organischen Substanz Metalle freigesetzt werden. Anders als im sulfidischen Porenwasserbereich in 0 - 10 cm Sedimenttiefe werden die Metalle nicht als geringlösliche Sulfide aus dem Porenwasser ausgefällt. Die im Porenwasser gelösten Konzentrationen sind deshalb deutlich höher.

Ein Vergleich dieser Porenwasserprofile mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen ist nicht möglich, da mir Porenwasserdaten von gelösten Metallen im marinen methanischen Bereich nicht bekannt sind. Es muß hier eingeräumt werden, daß ein einziges Tiefenprofil von gelösten Metallen im methanischen Bereich nur von geringer Aussagekraft für eine umfassendere Interpretation ist. Das vorgestellte Profil aus der Pockenmarke wurde gemeinsam mit A. KHANDRICHE beprobt. Porenwasserprofile aus Pockenmarken von Abbauprodukten der organischen Substanz sowie der Hauptkationen und Hauptanionen werden von KHANDRICHE (in Vorbereitung) diskutiert.

4.8 Redoxbedingungen und frühdiagenetisches Milieu in den Sedimenten

Die Porenwassergradienten von verschiedenen Abbauprodukten und Oxidationsmitteln von C_{org} (SO_4^{2-} , H_2S , NH_4^+ und $t-CO_2$) sind gute Indikatoren für das frühdiagenetische Milieu im Sediment. Eine zunehmende Intensität des anoxischen C_{org} -Abbaus im Sediment ist mit steileren Gradienten dieser Porenwasserbestandteile unterhalb der Bioturbationszone verbunden und dokumentiert zunehmende C_{org} -Akkumulationsraten. Diese Zusammenhänge sind auf Abbildung 13 zu erkennen.

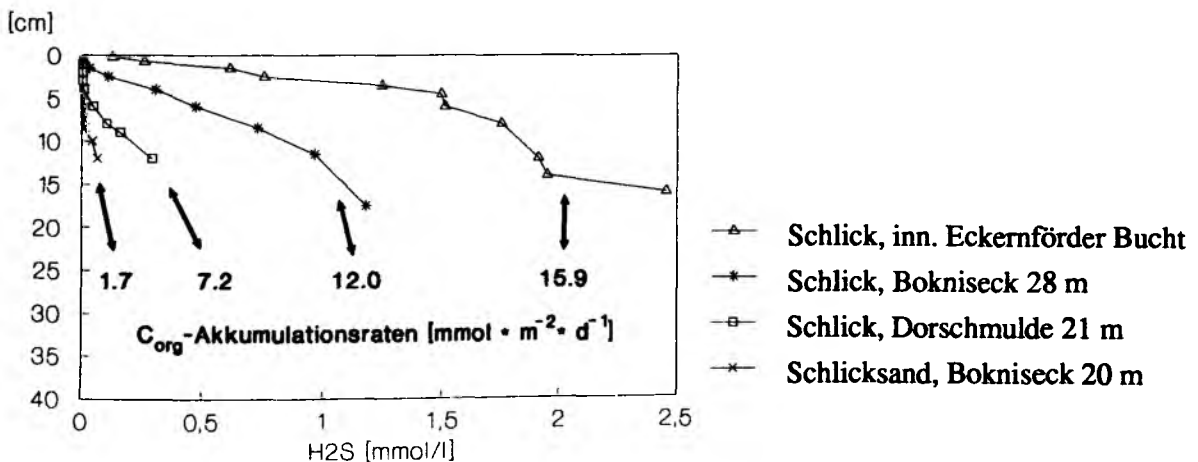


Abb. 13: Tiefenprofile von H_2S im Porenwasser der wichtigsten Stationen. Die entsprechenden C_{org} -Akkumulationsraten (aus Tab. 3, Seite 21) sind ebenfalls aufgeführt.

Wichtig für eine Beschreibung der Redoxbedingungen im Sediment ist die O_2 -Konzentration im Porenwasser. O_2 im Porenwasser wurde in dieser Arbeit nicht gemessen und ist für die hier beprobten Stationen nicht bekannt. Der gesamte O_2 ist vollständig reduziert, sobald Mn und Fe im Porenwasser in höheren Konzentrationen auftreten (JAHNKE et al. 1989; RUTGERS VAN DER LOEFF 1990). Die Mächtigkeit des oxischen Bereiches kann deshalb mit Hilfe der Mn- und Fe-Porenwasserprofile abgeschätzt werden. Die Mächtigkeit des oxischen Porenwasserbereiches zeigt in den verschiedenen Stationen und Jahreszeiten deutliche Unterschiede:

- Im Schlick (Bokniseck 28 m und mittlere Eckernförder Bucht 25 m) und im Sandschlick (Bokniseck 24 m) liegen die Mn- und Fe-Konzentrationen im Porenwasser im obersten Kernabschnitt (0 - 0.5 cm Sedimenttiefe) im gesamten Jahr hoch (Abb. 10, Seite 30). Die oxische

Sedimentschicht ist hier so geringmächtig, daß die darin typischen niedrigeren Mn- und Fe-Konzentrationen mit 0.5 cm mächtigen Kernabschnitten nicht erfaßt werden können.

- Im Schlicksand (Bokniseck 20 m) und im Schlick der Dorschmulde liegen die Mn- und Fe-Konzentrationen im Porenwasser im obersten Kernabschnitt im Winter und Sommer niedrig (Abb. 10). Das zeigt für diese Jahreszeit einen oxischen Porenwasserbereich von wenigen mm Mächtigkeit an. Hohe Fe- und Mn-Konzentrationen im Spätsommer zeigen, daß in dieser Jahreszeit der oxische Porenwasserbereich geringmächtiger ist oder verschwindet.

5 Diskussion

5.1 Abbau organischer Substanz in den Sedimenten

Eine Massenbilanz für organischen Kohlenstoff in der Kieler Bucht geben BALZER (1984 und 1989), BALZER et al. (1986), POLLEHNE (1986) und KÄHLER (1990). Der C_{org} -Abbau wird in diesen Arbeiten überwiegend durch die Messung der O_2 -Zehrung des Sedimentes im inkubierten Bodenwasser von Sedimentkernen oder Glocken ermittelt. Bei der Messung der O_2 -Zehrung wird auch der Verbrauch von anderen Oxidationsmitteln als O_2 erfaßt. Mit den O_2 -Äquivalenten der Denitrifikation und des im Sediment akkumulierten Schwefels kann aus den O_2 -Zehrungsraten der gesamte C_{org} -Abbau ermittelt werden (BALZER 1989; KÄHLER 1990; Tab. 8). Reduzierte gelöste organische Verbindungen, die das Sediment verlassen, werden durch die O_2 -Zehrung nicht erfaßt. Eine Unterschätzung des C_{org} -Abbaus durch die O_2 -Zehrungsmessung liegt bei maximal 45 % (BALZER 1989).

Die O_2 -Zehrung liegt im jährlichen Durchschnitt im Sand und Schlicksand etwas höher als im Schlick und zeigt damit ein anderes Verhalten als die C_{org} -Akkumulation im Sediment (Tab. 8; POLLEHNE 1986; BALZER 1989; KÄHLER 1990). Die O_2 -Zehrung zeigt deutliche saisonale Schwankungen. Sie steigt im Sand und Schlicksand im Frühjahr und Herbst an. Das ist auf die Zufuhr von frisch sedimentiertem organischem Material aus den entsprechenden Algenblüten zurückzuführen (KÄHLER 1990). In den Schlickten wird die O_2 -Zehrung nicht durch den organischen Gehalt, sondern durch die O_2 -Konzentration im Bodenwasser begrenzt. Deshalb liegt die O_2 -Zehrung im Schlick im Sommer und Herbst bei niedrigen O_2 -Konzentrationen im Tiefenwasser deutlich niedriger als im Winter und Frühjahr (KÄHLER 1990).

Die unterschiedlichen Verhältnisse zwischen C_{org} -Akkumulation und C_{org} -Abbau in den verschiedenen Sedimenttypen führen POLLEHNE (1986) und BALZER (1989) auf die höhere Effizienz der oxischen Remineralisation gegenüber der SO_4^{2-} -Reduktion zurück. In den Sanden kommt es neben molekularer Diffusion und Bioturbation vor allem durch physikalischen Transport von Strömungen und Wellen, die hier Rippeln bilden (GRAFENSTEIN 1984), zu einem verstärkten Eintrag von O_2 ins Sediment. In den Schlickten herrscht die molekulare Diffusion vor. O_2 ist deshalb sehr schnell vollständig reduziert. Die gegenüber der O_2 -Reduktion weniger wirksame SO_4^{2-} -Reduktion beginnt bereits direkt unter der Sedimentoberfläche (BALZER et al. 1986; POLLEHNE 1986).

Im Schlick der Eckernförder Bucht führt ein hoher Anteil von schwerer abbaubarem Makroalgen-Detritus zu einem besonders hohen Verhältnis von C_{org} -Akkumulation zu C_{org} -Abbau (BALZER et al. 1986; ABELE 1988). Im Schlick (Bokniseck 28 m) wird im jährlichen Durchschnitt etwa die Hälfte des akkumulierten organischen Materials durch lateralen Transport herbeigeführt (BALZER et al. 1986; GRAF 1989).

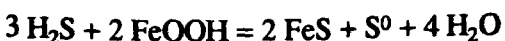
Eine Kartierung der Kieler Bucht mittels Side Scan Sonar und Video (KROST 1990; KROST et al. 1990) zeigte, daß vor allem die Schlicke bis zu 100 % von Scherbrettspuren durchzogen sind. Mit der Kenntnis des jährlich durch Scherbretter resuspendierten Sedimentvolumens und der darin enthaltenen mittleren Porenwasserkonzentration sowie der Annahme, daß sich das nährstoffhaltige Porenwasser mit dem Meerwasser vollständig mischt, errechnete KROST (1990) eine scherbrett-induzierte Freisetzung von Nährstoffen. Diese beträgt im Schlick bei Stickstoff und Phosphor 4 - 20 % des natürlichen Flusses.

Der **anoxische C_{org} -Abbau durch SO_4^{2-} -Reduktion** wurde in dieser Untersuchung abgeschätzt, indem aus den SO_4^{2-} -Porenwassertiefenprofilen der Fluß von SO_4^{2-} ins Sediment errechnet wurde (Tab. 5, Seite 28 und Tab. 8). Die mit den SO_4^{2-} -Porenwasserprofilen errechneten Raten erfassen nur den Tiefenbereich unter der Bioturbationszone (0 - 5 cm). Denn die Porenwasserprofile von SO_4^{2-} werden an der Sedimentoberfläche durch Pumpbewegungen der Benthosorganismen und durch die Oxidation von Eisensulfiden und H_2S verändert (JÖRGENSEN 1978 a; 1978 b).

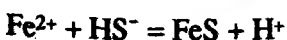
An der Sedimentoberfläche können SO_4^{2-} -Reduktionsraten über eine Inkubation der Sedimente mit markiertem SO_4^{2-} (^{35}S - SO_4^{2-}) und anschließender Erfassung des reduzierten markierten SO_4^{2-} -Anteiles ermittelt werden (CANFIELD 1989 b; JÖRGENSEN 1990). Mit markiertem SO_4^{2-} (^{35}S - SO_4^{2-}) wurden von POLLEHNE (unveröffentlichte Daten in BALZER 1989) Reduktionsraten für die Sedimenttiefe von 0 - 6 cm gemessen (Tab. 8). Der im gesamten Sediment reduzierte Anteil von SO_4^{2-} kann durch Addition der Raten von POLLEHNE und denen der vorliegenden Untersuchung abgeschätzt werden.

In der Kieler Bucht liegen die SO_4^{2-} -Reduktionsraten im Schlicksand niedrig. Im Schlick hingegen ist eine Zunahme der SO_4^{2-} -Reduktionsraten von der Dorschmulde zur äußeren Eckernförder Bucht (Bokniseck 28 m) bis hin zur inneren Eckernförder Bucht festzustellen (Tab. 8). Ein Zusammenhang zwischen der SO_4^{2-} -Reduktionsrate und dem C_{org} -Gehalt im Sediment ist nur von untergeordneter Bedeutung, da die C_{org} -Gehalte im Schlick mit 3 - 5 % in allen drei Stationen etwa gleich sind. Die SO_4^{2-} -Reduktionsraten korrelieren mit der Sedimentations- und C_{org} -Akkumulationsrate. Diese Zusammenhänge wurden bereits in anderen Arbeiten beschrieben (TOTH & LERMAN 1977; CANFIELD 1989 b). Sie können darauf zurückgeführt werden, daß sedimentiertes Material bei einer geringen Sedimentationsrate länger im oxischen Sedimentbereich verbleibt. Das gilt auch bei einer hohen benthischen Sedimentdurchmischung. Folglich findet ein oxischer Abbau bei geringer Sedimentationsrate über einen längeren Zeitraum statt. Deshalb gelangt quantitativ weniger und schlechter abbaubares C_{org} in die SO_4^{2-} -Reduktionszone, was wiederum zu niedrigen SO_4^{2-} -Reduktionsraten führt (EDENBORN et al. 1987; CANFIELD 1989 b). Bei einer hohen Sedimentationsrate - wie im Schlick der Eckernförder Bucht - erreicht dagegen C_{org} schnell den anoxischen Sedimentbereich. Deshalb ist hier der Anteil des leichter abbaubaren C_{org} -Gehaltes in der SO_4^{2-} -Reduktionszone höher. Die Folge sind nur geringe oxische Abbauraten und höhere Abbauraten durch SO_4^{2-} -Reduktion.

Ein Teil des bei der SO_4^{2-} -Reduktion gebildeten H_2S diffundiert zurück zur Grenzfläche und wird dort oxidiert. Oxidationsmittel von H_2S sind vor allem reaktive Fe-(Hydr)oxide (PYZIK & SOMMER 1981; CANFIELD 1989 a):



Ein Teil des H_2S fällt mit an der Redoxgrenze gelöstem Fe^{2+} als Eisensulfid aus:



O_2 ist in der Kieler Bucht in wenigen mm Sedimenttiefe reduziert. In den Porenwasserprofilen ist zu erkennen, daß H_2S in größeren Sedimenttiefen oxidiert wird. Deshalb spielt O_2 als Oxidations-

mittel von H_2S nur eine indirekte Rolle (CANFIELD 1989 a). Denn Eisensulfide werden durch benthische Durchmischung des Sedimentes an die oxische Oberfläche gebracht und durch O_2 oder Mn-(Hydr)oxide (ALLER & RUDE 1988) oxidiert. Insgesamt werden zur Oxidation von einem Mol H_2S zwei Mol O_2 benötigt. Die Rate aller an der Sedimentoberfläche oxidierten Sulfide kann über die Differenz zwischen SO_4^{2-} -Reduktionsrate und Akkumulationsrate von Schwefel im Sediment abgeschätzt werden (Tab. 8).

Tab. 8: C_{org} -Akkumulation und C_{org} -Abbau in den wichtigsten Stationen dieser Arbeit.

- Die O_2 -Zehrungsraten sind 1) KÄHLER (1990), 2) POLLEHNE 1986 und 3) BALZER (1989) entnommen.
- O_2 -Äquivalente vom akkumulierten Schwefel wurden BALZER (1989) und die der Denitrifikation KÄHLER (1990) entnommen. O_2 -Äquivalente vom akkumulierten Schwefel der Dorschmulde wurden aus dem C_{org} -Gehalt geschätzt. Denn C_{org} - und Schwefelgehalte zeigen in Sedimenten der Kieler Bucht eine deutliche Abhängigkeit (SEIBOLD et al. 1971).
- Die ^{35}S - SO_4^{2-} -Reduktionsraten sind unveröffentlichte Daten von POLLEHNE. Das im gesamten Sediment reduzierte SO_4^{2-} entspricht ungefähr den addierten Raten von POLLEHNE und den SO_4^{2-} -Porenwasserflüssen ins Sediment.
- Die Rate der im Sediment oxidierten Sulfide wurde aus der Differenz zwischen der SO_4^{2-} -Reduktionsrate und der S-Akkumulationsrate (aus BALZER 1989 und HARTMANN & NIELSEN 1969) abgeschätzt. Der organisch gebundene und allothigen zugeführte Schwefel kann vernachlässigt werden (HARTMANN & NIELSEN 1969).
- C_{org} -Akkumulationsraten sind Tab. 3, Seite 21 und BALZER et al. (1987) entnommen.
- Der gesamte C_{org} -Abbau aus dem NH_4^+ -Porenwasserfluß wurde entsprechend einem mittleren C/N-Verhältnis im Sediment von 11.4 (BALZER et al. 1987) und unter Vernachlässigung der Nitrifikation und Adsorption ermittelt (Tab. 5, Seite 28; Kap. 2.4).
- Der gesamte C_{org} -Abbau aus der O_2 -Zehrung wurde durch Addition der O_2 -Zehrung und der O_2 -Äquivalente von S und der Denitrifikation abgeschätzt (BALZER 1989; KÄHLER 1990).

Weitere Erklärungen werden im Text gegeben.

Station:	[----- O_2 -Zehrung -----]		[O_2 -Äquivalente]		[---- SO_4^{2-} -Reduktionsraten ----]	
	turbulente Wassersäule	geschichtete Wassersäule	akkumul. S	Denitrif.	aus dem SO_4^{2-} P.w.-Fluß	aus ^{35}S - SO_4^{2-} (0-6 cm Tiefe)
	[----- mmol * m ⁻² * d ⁻¹ -----]					

Inn. Eck. B. 25 m					7.6	
Bokniseck 28 m	18 (aus 1)	3 (aus 1)	6.7	0.1	2.1	1.4
Dorschmulde 21 m	12 (aus 1)	3 (aus 1)	4.0	0.1	0.5	
Bokniseck 20 m	10 (aus 2, 3)	10 (aus 2, 3)	0.48	0.3		0.4

[--- Akkumulationsraten ---]		oxidierte	[--- gesamter C _{org} -Abbau (Jahresmittel) ---]	
Schwefel	C _{org}	Sulfide	aus dem NH ₄ ⁺ -Fluß	aus der O ₂ -Zehrung
[----- mmol * m ⁻² * d ⁻¹ -----]				

Inn. Eckernf. B. 25 m		14.6		23 - 51	
Bokniseck 28 m	2.0 - 3.4	12	0 - 1.5	13 - 18	17.3
Dorschmulde 21 m		7.2			11.7
Bokniseck 20 m	0.24	1.7	0.16		10.8

Der C_{org} -Umsatz durch NO_3^- -Reduktion sowie durch Fe- und Mn-(Hydr)oxide ist gering (BENDER & HEGGIE 1984; BALZER 1989). Deshalb kann über die Differenz zwischen dem gesamten C_{org} -Abbau (aus der O_2 -Zehrung) und der doppelten SO_4^{2-} -Reduktionsrate (durch die Reduktion von einem mol SO_4^{2-} werden zwei mol C_{org} oxidiert; Tab. 1; Seite 2) der Abbau durch O_2 abgeschätzt werden (BALZER 1989). Der Anteil von O_2 als Oxidationsmittel ist von der C_{org} -Akkumulationsrate im Sediment abhängig und in den verschiedenen Stationen sehr unterschiedlich (Tab. 8):

- Im Schlicksand in Bokniseck 20 m dominiert der C_{org} -Abbau durch O_2 gegenüber dem Abbau durch SO_4^{2-} -Reduktion (BALZER 1989).
- In Bokniseck 28 m liegt der C_{org} -Abbau durch SO_4^{2-} -Reduktion etwa bei $7 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ und in der inneren Eckernförder Bucht bei $15.2 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Der C_{org} -Abbau geschieht damit im Schlick der Eckernförder Bucht während der Sommerstagnation zu einem hohen Anteil durch SO_4^{2-} -Reduktion. Bei anoxischen Verhältnissen in der Wassersäule wird C_{org} ausschließlich durch SO_4^{2-} -Reduktion abgebaut.
- Im Schlick der Dorschmulde liegt im Sommer und Herbst die O_2 -Zehrung sehr niedrig (KÄHLER 1990), und es dominiert ebenfalls der Abbau von C_{org} durch SO_4^{2-} -Reduktion (Tab. 8). Von EHRHARD & WENCK (1984) im September 1981 gemessenes H_2S im tieferen Wasser der Dorschmulde zeigt, daß zu dieser Zeit hier kein oxischer C_{org} -Abbau mehr stattgefunden haben kann. Im Frühjahr und Winter ist dagegen der Anteil von O_2 als Oxidationsmittel von C_{org} größer.

In den stark anoxischen Schlickten der Eckernförder Bucht wurde aus dem NH_4^+ -Porenwasserfluß der gesamte C_{org} -Abbau ermittelt (Kap. 2.4). Der gesamte C_{org} -Abbau beträgt nach den NH_4^+ -Profilen in Bokniseck 28 m 13 bis $18 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ und in der mittleren und inneren Eckernförder Bucht 23 bis $51 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. In Bokniseck 28 m ist im jährlichen Mittel der aus den NH_4^+ -Profilen ermittelte C_{org} -Abbau mit der O_2 -Zehrung ($17 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$; KÄHLER 1990) gut vergleichbar (Tab. 8). Während der Sommerstagnation liegt dagegen die O_2 -Zehrung bei nur $3 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ und bei durchmischter Wassersäule bei $18 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (KÄHLER 1990). Diese deutlichen saisonalen Unterschiede der O_2 -Zehrung sind darauf zurückzuführen, daß bei geschichteter Wassersäule nur ein geringer Teil der durch H_2S -Oxidation aus Fe-(Hydr)oxiden gebildeten Eisensulfide wieder oxidiert wird und damit O_2 zehrt. Die (geringmächtige) braune Fe-(Hydr)oxidschicht an der Sedimentoberfläche verschwindet im Sommer vollständig. Zusätzlich kann ein Teil von H_2S nur unvollständig zu elementarem Schwefel oxidieren (RUMOHR 1990). Bei durchmischter Wassersäule wird ein Teil des gezehrten O_2 zur Bildung der braunen Fe-(Hydr)oxidschicht an der Sedimentoberfläche benötigt.

5.2 C_{org} -Tiefenprofile der Sedimente

Die C_{org} -Gehalte nehmen im Schlick der Dorschmulde 21 m zwischen 5 und 13 cm Tiefe und im Sandschlick in Bokniseck 24 m zwischen 3 und 5 cm sehr deutlich mit der Tiefe ab (Abb. 3, Seite 17 und Abb. 14). Das wurde in dieser Untersuchung an jeweils zwei Tiefenprofilen gemessen. POWILLEIT (1988) stellte ein sehr ähnliches C_{org} -Tiefenprofil der Dorschmulde vor.

Für die Entstehung dieser C_{org} -Tiefenprofile sind zwei Erklärungen denkbar:

- Sie dokumentieren einen Wechsel von C_{org} -ärmeren zu C_{org} -reicheren Sedimentationsbedingungen.

- Sie sind unter gleichbleibenden C_{org} -Sedimentationsbedingungen unter einer steady state Diagenese entstanden. Durch den C_{org} -Abbau müssen die tieferen, älteren Sedimentschichten niedrigere C_{org} -Gehalte aufweisen.

In der Kieler Bucht ist der zweite Punkt nur von untergeordneter Bedeutung. Das zeigen folgende Überlegungen und Berechnungen (Tab. 9):

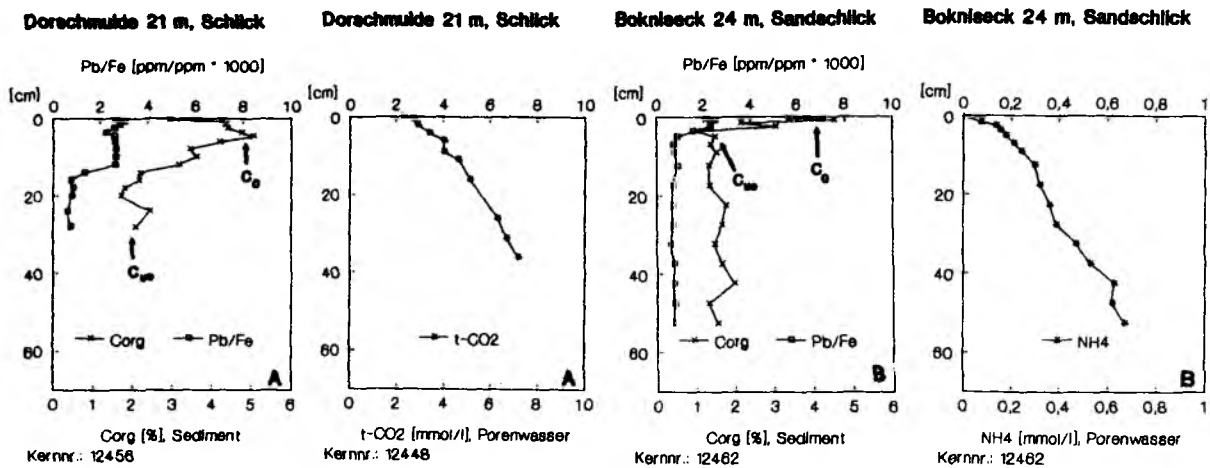


Abb. 14: C_{org} -Tiefenprofile und $t-CO_2$ - bzw. NH_4^+ -Porenwassertiefenprofile der Dorschmulde 21 m (Bild A) und Bokniseck 24 m (Bild B). An den erhöhten Pb/Fe -Verhältnissen (feste Sedimentphase) ist der anthropogen kontaminierte Sedimentbereich zu erkennen.

C_{org} -Abbauraten können mit verschiedenen Methoden bestimmt werden:

- Der mit den Porenwassertiefenprofilen errechnete Porenwasserfluß von $t-CO_2$ (und NH_4^+) über eine beliebige Sedimenttiefe entspricht dem gesamten C_{org} -Abbau unterhalb dieser Tiefe. Deshalb kann der C_{org} -Abbau von einem bestimmten Sedimentbereich aus der Differenz der Porenwasserflüsse von $t-CO_2$ (und NH_4^+) über die obere und die untere Grenze des Tiefenbereiches errechnet werden.
- Bei einem steady state zwischen C_{org} -Sedimentation und -Abbau können auch mit C_{org} -Tiefenprofilen C_{org} -Abbauraten abgeschätzt werden. Unter Vernachlässigung der benthischen Sedimentdurchmischung wird der abbaubare Anteil von C_{org} (C_m) als Differenz zwischen sedimentiertem C_{org} (C_0) - hier C_{org} in 3 bzw. 5 cm Tiefe - und nicht abbaubarer Residualkonzentration (C_{ue}) errechnet:

$$C_m = C_0 - C_{ue}$$

Die Konzentrationen von C_0 , C_{ue} und C_m sind unter steady state-Bedingungen konstant. Die Abbaurrate von C_{org} kann bei Kenntnis der Akkumulationsrate des Sediments (ω) unter Vernachlässigung der Bioturbation abgeschätzt werden:

$$\text{Abbaurrate } C_{org} = \omega * C_m = \omega (C_0 - C_{ue})$$

Mit C_{org} -Tiefenprofilen berechnete Raten unterschätzen zumeist den C_{org} -Abbau, da durch Bioturbation C_{org} -reicheres Material der Sedimentoberfläche in tiefere Sedimentbereiche vergraben wird.

Unter steady state Bedingungen müssen die mit den C_{org} -Tiefenprofilen errechneten Abbauraten ohne benthischer Sedimentmischung genauso groß oder mit benthischer Sedimentmischung kleiner sein als die mit den Porenwasserprofilen errechneten C_{org} -Abbauraten. Sind die aus den C_{org} -Tiefenprofilen errechneten "Abbauraten" größer als die mit den Porenwasserprofilen ermittelten C_{org} -Abbauraten, zeigt dies einen Wechsel von C_{org} -ärmeren zu C_{org} -reicheren Sedimentationsbedingungen.

Tab. 9: C_{org} -Abbauraten tieferer Sedimentbereiche errechnet aus den Porenwasserflüssen von $t\text{-CO}_2$ und NH_4^+ und den Tiefenprofilen von C_{org} . Im Sandschlick (Bokniseck 24 m) wurde der C_{org} -Abbau mit dem NH_4^+ -Porenwasserprofil in der Annahme eines durchschnittlichen C/N-Verhältnisses im Sediment von 11.4 (BALZER et al. 1987) errechnet. Weitere Erklärungen werden im Text gegeben.

C_{org} -Abbau errechnet aus den $t\text{-CO}_2$ - und NH_4^+ -Porenwasserprofilen:

		Dorschmulde 21 m		Bokniseck 24 m	
		4-5 cm	15-16 cm	2-3 cm	5-6 cm
		Tiefe	Tiefe	Tiefe	Tiefe
Porosität		0.85	0.65	0.80	0.65
Gradient $t\text{-CO}_2$	$[\text{mmol} * \text{dm}^{-3} * \text{cm}^{-1}]$	0.293	0.105		
Gradient NH_4^+	$[\text{mmol} * \text{dm}^{-3} * \text{cm}^{-1}]$			0.056	0.017
Ohne Bioturbation:					
$t\text{-CO}_2$ -Fluß	$[\text{mmol} * \text{m}^{-2} * \text{d}^{-1}]$	1.04	0.17		
NH_4^+ -Fluß	$[\text{mmol} * \text{m}^{-2} * \text{d}^{-1}]$			0.29	0.046
Mit Bioturbation:					
$t\text{-CO}_2$ -Fluß	$[\text{mmol} * \text{m}^{-2} * \text{d}^{-1}]; (k_{bio} = 2.5)$	2.6	0.43		
NH_4^+ -Fluß	$[\text{mmol} * \text{m}^{-2} * \text{d}^{-1}]; (k_{bio} = 2)$			0.58	0.092
		Dorschmulde 21 m		Bokniseck 24 m	
		5-15 cm Tiefe		3-5 cm Tiefe	
C_{org} -Abbau ohne Bioturbation	$[\text{mmol} * \text{m}^{-2} * \text{d}^{-1}]$	0.87		1.4	
C_{org} -Abbau mit Bioturbation	$[\text{mmol} * \text{m}^{-2} * \text{d}^{-1}]$	2.2		2.8	

C_{org} -Abbau errechnet aus den C_{org} -Tiefenprofilen in der Annahme von einem steady state zwischen C_{org} -Sedimentation und -Abbau:

		Dorschmulde 21 m	Bokniseck 24 m
C_0	$[\text{mol/kg}]$	4.2	3.8
C_{ue}	$[\text{mol/kg}]$	1.7	1.3
C_m	$[\text{mol/kg}]$	2.5	2.5
Sediment Akkumulationsrate	$[\text{g} * \text{m}^{-2} * \text{y}^{-1}]$	673	1000 (BALZER
C_{org} -Abbau ohne Bioturbation	$[\text{mmol} * \text{m}^{-2} * \text{d}^{-1}]$	4.6	6.8 et al. 1987)
C_{org} -Abbau mit Bioturbation	$[\text{mmol} * \text{m}^{-2} * \text{d}^{-1}]$	> 4.6	> 6.8

Für die Station Dorschmulde 21 m und Bokniseck 24 m wurden C_{org} -Abbauraten mit den beiden genannten Methoden für die Sedimentbereiche abgeschätzt, in denen ein messbarer C_{org} -Gradient ausgebildet ist (Abb. 14). Auf Tabelle 9 ist zu erkennen, daß die aus den Porenwasserprofilen ermittelten Abbauraten kleiner sind als die mit den C_{org} -Tiefenprofilen errechneten "Abbauraten". Die C_{org} -Tiefenprofile müssen deshalb durch eine Zunahme der C_{org} -Sedimentation entstanden sein.

Es wurden in dieser Untersuchung an beiden Stationen und in der Dorschmulde 21 m zusätzlich auch von POWILLEIT (in Vorbereitung) jeweils mehrere Porenwasserprofile gemessen. Größere saisonale Variationen der Profile können somit ausgeschlossen werden. Eine Carbonatlösung oder -fällung, die das t-CO₂-Profil beeinflussen muß, konnte ebenfalls vernachlässigt werden, denn Ca²⁺ und Mg²⁺ weisen keine steileren Porenwassergradienten auf (Anhang, Tab. 3, Seite 75).

Bei den Berechnungen in Tab. 9 werden nur tiefere Sedimentbereiche berücksichtigt. In beiden Stationen ist bereits in geringen Sedimenttiefen H₂S im Porenwasser vorhanden. Deshalb kann für die Tiefe unterhalb von 3 bzw. 5 cm die biogene partikuläre Sedimentdurchmischung und der erhöhte Porenwasserfluß durch die Pumpbewegungen der Benthosorganismen weitgehend vernachlässigt werden. Auch unter Berücksichtigung einer möglichen Bioturbation - dafür kommt insbesondere der Priapulide *Halicryptus spinulosus* in Frage - bleibt die Schlußfolgerung bestehen, daß die Veränderung der C_{org} -Gehalte nicht durch den Abbau von organischer Substanz entstanden ist. Bei einer möglichen Bioturbation erhöht sich der Porenwasserfluß durchschnittlich um den Faktor 2.5 (DICKE 1986) bis maximal 10 (KITLAR 1988) und ist damit immer noch kleiner als die aus den C_{org} -Tiefenprofilen errechneten "Abbauraten" (Tab. 9). Zusätzlich müssen sich bei vorhandener Bioturbation auch die aus den C_{org} -Tiefenprofilen berechneten "Abbauraten" erhöhen, weil bei einer benthischen partikulären Sedimentmischung C_0 (C_{org} -Gehalt in 3 bzw. 5 cm Tiefe) geringer ist als ohne Bioturbation.

Im Schlick in Bokniseck 28 m liegen die C_{org} -Gehalte zwischen 3 und 4.5 %. Ein signifikanter Gradient im C_{org} -Tiefenprofil ist nicht ausgebildet. Da sich jedoch die Sedimentationsrate von 1.2 auf 3.1 mm/a (BALZER et al. 1987) in den letzten 50 Jahren erhöht hat, muß sich die C_{org} -Akkumulationsrate entsprechend der höheren Sedimentationsrate ebenfalls erhöht haben (Tab. 3, Seite 21).

In den Sedimenten der Kieler Bucht findet der Abbau der organischen Substanz zum überwiegenden Anteil direkt an der Sediment/Wasser-Grenzfläche statt. Das ist daraus ersichtlich, daß im Vergleich zum gesamten C_{org} -Abbau (Tab. 8, Seite 40) in größeren Sedimenttiefen die Porenwasserflüsse der C_{org} -Abbauprodukte nur sehr niedrig sind (Tab. 9, BALZER 1984). Deshalb haben Sedimente der Kieler Bucht im Gegensatz zu anderen küstennahen Gebieten (KLUMP & MARTENS 1981; KROM & BERNER 1981) teilweise keine erkennbaren C_{org} -Gradienten.

Variationen der C_{org} -Gehalte und der Korngröße im Tiefenprofil der Sedimente sind - bedingt durch unterschiedliche Sedimentationsereignisse - völlig normal. In der Dorschmulde und in Bokniseck ist die Zunahme von C_{org} in den jüngeren Schichten jedoch erheblich stärker als Schwankungen in tieferen präindustriell abgelagerten Sedimentschichten. Da die Zunahme der C_{org} -Gehalte und der Pb/Fe-Verhältnisse der festen Sedimentphase etwa in der gleichen Sedimenttiefe beginnt (Abb. 14), liegt die Schlußfolgerung sehr nahe, daß die erhöhten C_{org} -Gehalte keine geogene Ursache haben, sondern auf eine mit der Industrialisierung verbundene Eutrophierung zurückgeführt werden können.

Höhere C_{org} -Akkumulationsraten sind mit stärker anoxischen Redoxbedingungen im Sediment verbunden (Kap. 4.8; Abb. 13, Seite 37). Wenn in der Kieler Bucht die C_{org} -Akkumulationsraten seit den letzten 50 - 100 Jahren gestiegen sind, müssen früher die Redoxbedingungen im Sediment weniger stark anoxisch gewesen sein als heute. Daß dies tatsächlich der Fall war, wird in Kapitel 5.6 gezeigt.

5.3 Faktoren und Prozesse, die Metallkonzentrationen im Porenwasser steuern

Die Porenwässer der Sedimente können aufgrund ihrer O_2 -Konzentration in einen oxischen und anoxischen Tiefenbereich unterteilt werden. Der anoxische Bereich kann entsprechend den H_2S -Konzentrationen in postoxisch, sulfidisch und methanisch gegliedert werden (BERNER 1981; CHESTER 1990). Tabelle 10 zeigt zusammenfassend, ob Metalle in den unterschiedlichen Tiefenbereichen im Porenwasser eher gelöst oder ausgefällt werden.

Tab. 10: Verhalten von den in dieser Arbeit gemessenen Metallen in den verschiedenen frühdiagenetischen Tiefenbereichen im Porenwasser. "-" bedeutet eher geringe Konzentrationen (Ausfällung), "+" eher höhere Konzentrationen (Lösung). Die Angaben basieren auf den Porenwasserprofilen dieser Untersuchung. Die gemessenen Metallkonzentrationen im methanischen Bereich können einen Sonderfall darstellen, da die gemessenen Porenwässer vom Grundwasser beeinflusst sind.

	oxisch	postoxisch H_2S < $1\mu M$	sulfidisch H_2S < 2 mM	H_2S > 2 mM	methanisch kein H_2S
Eisen	-	+	-	-	+
Mangan	-	+			
Cobalt	-	+	-	+	+
Nickel	+	+	-	+	+
Kupfer	+	-	-	-	+
Cadmium	+	-	-	-	+

Im **oxischen Sedimentbereich** liegen Fe, Mn und Co in drei- bzw. vierwertiger Form vor und sind extrem unlöslich. Die Ni-, Cu- und Cd-Konzentrationen sind im oxischen Sedimentbereich dagegen höher als in der Wassersäule. Dafür können folgende Erklärungen angeführt werden:

- Beim aeroben Abbau der organischen Substanz wird daran gebundenes Ni, Cu und Cd freigesetzt und im Porenwasser gelöst (GERRINGA 1990; WALLMANN 1990).
- Durch Veränderung der Lage der Redoxsprungschicht oder durch benthische partikuläre Sedimentdurchmischung können Eisensulfide in den oxischen Sedimentbereich gelangen und dort oxidiert werden. Dabei geht das in den Eisensulfiden eingebaute Cu, Cd und Ni in Lösung (PEDERSEN 1985; WALLMANN 1990).
- Verbunden mit der Oxidation der Sulfide ist in schlechter gepufferten Sedimenten eine Absenkung der pH-Werte (BOURG 1988). Die niedrigeren pH-Werte können zu einer weiteren Freisetzung führen, beispielsweise durch Desorption von Metallen, die an Tonminerale gebunden sind (SCHINDLER 1981).

Die Höhe der Metallkonzentration wird im oxischen Porenwasser durch Adsorptionsreaktionen kontrolliert. Die wichtigsten Adsorbenten sind dabei Fe- und Mn-(Hydr)oxide (LION et al. 1982; BOURG 1988).

Im **postoxischen Sedimentbereich** sind O_2 und NO_3^- verbraucht. Es werden zunächst die Mn- und in etwas größeren Sedimenttiefen Fe-(Hydr)oxide reduziert. Das ist in Stationen, in denen die Zonen der unterschiedlichen Oxidationsmittel etwas breiter sind (Schlick Dorschmulde 21 m; Schlicksand Bokniseck 20 m), daran ersichtlich, daß Mn^{2+} in geringeren Sedimenttiefen ins Poren-

wasser freigesetzt wird als Fe^{2+} (Abb. 10, Seite 30). Diese Abfolge wurde auch in anderen Porenwasseruntersuchungen beschrieben (FROEHLICH et al. 1979).

Co wird im postoxischen Tiefenbereich als Co^{2+} gelöst und zeigt ein dem Fe und Mn ähnliches redoxabhängiges Verhalten. Im Schlicksand (Bokniseck 20 m) und im Schlick der Dorschmulde liegt die maximale Co-Konzentration etwas oberhalb der maximalen Fe-Konzentration (Abb. 10, Seite 30; Abb. 11, Seite 32). Das ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß Co in größerem Umfang an Mn- als an Fe-(Hydr)oxide gebunden ist und gemeinsam mit Mn in Lösung geht. Co hat eine große Affinität zur Adsorption an Mn-(Hydr)oxide und wird durch diese in die unlösliche dreiwertige Form überführt (MURRAY 1975; MURRAY & DILLARD 1979). In Untersuchungen aus dem oxischen und suboxischen frühdiagenetischen Milieu wurde eine enge Korrelation zwischen den Konzentrationen von gelöstem Co und Mn im Porenwasser beschrieben (HEGGIE & LEWIS 1984; RUTGERS VAN DER LOEFF 1990; SHAW et al. 1990).

Auch Ni wird im postoxischen Bereich gelöst. Das ist daraus ersichtlich, daß die Ni-Konzentrationen sich im Schlicksand und im Schlick der Dorschmulde zumeist erst in einer etwas größeren Sedimenttiefe von 1.5 - 3 cm verringern (Abb. 10, Seite 30). Wahrscheinlich wird bei der Reduktion von Mn- und Fe-(Hydr)oxiden auch Ni freigesetzt. Ein derartiges Verhalten von Ni im postoxischen Bereich ist durch Porenwasserprofile im oxischen und suboxischen frühdiagenetischen Milieu (KLINKHAMMER 1980; SAWLAN & MURRAY 1983; RUTGERS VAN DER LOEFF 1990) und durch künstliche Suspensionsversuche (WALLMANN 1990) bekannt und deshalb auch im anoxischen küstennahen frühdiagenetischen Milieu zu erwarten.

Für Cu und Cd sind im Gegensatz zu Mn, Fe, Co und Ni im postoxischen Sedimentbereich sehr niedrige gelöste Konzentrationen kennzeichnend. Im postoxischen Bereich liegen die Cd- und Cu-Konzentrationen jedoch etwas höher als im sulfidischen.

Neuere Untersuchungen von JÖRGENSEN & BAK (1991) im Kattegat zeigen, daß im postoxischen und sogar auch im oxischen Sedimentbereich bereits eine SO_4^{2-} -Reduktion einsetzt. In künstlichen Suspensionen mißt WALLMANN (1990) während der gesamten postoxischen Phase niedrige Cu- und Cd-Konzentrationen. Da in den künstlichen Suspensionen sofort nach dem Verschwinden von O_2 die SO_4^{2-} -Reduktion beginnt, führt WALLMANN (1990) die niedrigen Cu- und Cd-Konzentrationen auf Sulfidausfällungen zurück.

Auch für die Sedimente der Kieler Bucht ist eine SO_4^{2-} -Reduktion und damit Sulfidausfällungen bereits im postoxischen Tiefenbereich möglich. Einen Hinweis auf die Bildung von Eisenmonosulfiden gibt die bereits im postoxischen Tiefenbereich schwarze Sedimentfarbe. H_2S ist allerdings erst in größeren Sedimenttiefen nachweisbar. Denn bis das durch SO_4^{2-} -Reduktion gebildete H_2S im Porenwasser in höheren Konzentrationen auftritt, müssen erst die reaktiven Eisenminerale in Eisensulfid umgewandelt werden (CANFIELD 1989 a).

Die Löslichkeitsprodukte der Spurenmetallsulfide nehmen mit folgender Reihenfolge ab (DYRSSEN 1985):



In dieser Reihenfolge verringern sich in der Kieler Bucht in zunehmender Sedimenttiefe auch die Metallkonzentrationen im Porenwasser: Die Cu- und Cd-Konzentrationen sind im Porenwasser bereits immer ab 0.5 cm Sedimenttiefe sehr niedrig. Ni und Co verringern sich zwischen 0.5 bis 2 cm Sedimenttiefe meist etwas oberhalb von Fe. Das ist aus den Porenwasserprofilen allerdings nur bei einem etwas mächtigeren postoxischen Tiefenbereich - wie in der Dorschmulde 21 m und in Bokniseck 20 m - zu erkennen (Abb. 10, Seite 30, Abb. 11, Seite 32).

Die Ni- und Co-Konzentrationen liegen im Porenwasser der Sedimente der Kieler Bucht im postoxischen Bereich niedrig im Vergleich zu Porenwässern aus dem suboxischen frühdiagenetischen

Milieu (HEGGIE & LEWIS 1984; RUTGERS VAN DER LOEFF 1990; SHAW et al. 1990). Das ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß Co und Ni in den Porenwässern der Kieler Bucht auch im postoxischen Bereich als Metallsulfide aus dem Porenwasser ausgefällt werden.

Löslichkeitsdiagramme von Ni, Co, Cu und Cd (EMERSON et al. 1983; KREMLING 1983; DYRSSEN 1985) zeigen bei steigender H_2S -Konzentration eine erhöhte Metalllöslichkeit aufgrund der Bildung von Sulfid- und Polysulfidkomplexen. In der Kieler Bucht zeigen im **sulfidhaltigen Sedimentbereich** tatsächlich die Co- und Ni-Konzentrationen eine Abhängigkeit von der H_2S -Konzentration. Bei hohen H_2S -Konzentrationen im Porenwasser (Schlicke der Eckernförder Bucht) sind auch Ni und Co bis zu einer Größenordnung höher als in geringer H_2S -haltigen Porenwässern (Abb. 10, Seite 30). Cd und Cu sind dagegen im sulfidhaltigen Porenwasser immer sehr niedrig.

Auch SUNDBY et al. (1986) und WESTERLUND et al. (1986) messen in einem stark anoxischen Sediment (bis zu 1.5 mmol/l H_2S) sehr niedrige Cu- und Cd-, aber etwas höhere Co- und Ni-Konzentrationen; Co steigt mit zunehmender Sedimenttiefe auf bis zu 0.12 $\mu g/l$ allmählich an. Dagegen sind in der stark anoxischen Wassersäule (bis zu 6.7 mmol/l H_2S) vom Framvarefjord (Norwegen) neben den Cu- und Cd-Konzentrationen auch die Ni- und Co-Konzentrationen extrem niedrig (HARALDSSON & WESTERLUND 1988).

In der Kieler Bucht ist aufgrund des ähnlichen Verhaltens zwischen Co (und Ni) und H_2S die Bildung von Sulfid- und Polysulfidkomplexen als Ursache für die Konzentrationserhöhung von Co und Ni denkbar. Auch die Bildung von organischen Komplexen ist möglich. Warum sich in der Kieler Bucht das Verhalten von Cd und Cu gegenüber dem von Co und Ni in stark H_2S -haltigen Porenwässern unterscheidet, kann hier nicht geklärt werden. Es muß in Betracht gezogen werden, daß die Cd- und Cu-Konzentrationen in den anoxischen Porenwässern sehr niedrig liegen und möglicherweise bei der Abtrennung der Porenwässer (nicht bei der Messung) leicht kontaminiert sind.

JACOBS & EMERSON (1982) postulieren, daß bei hohen H_2S -Konzentrationen auch die Cd- und Cu-Konzentrationen ansteigen und im Gegensatz dazu die Co- und Ni-Konzentrationen niedrig bleiben. Dieses Postulat kann für die Porenwässer der Kieler Bucht nicht bestätigt werden.

Gelöstes Mn im **anoxischen Sedimentbereich** wird als $MnCO_3$ ausgefällt oder im $CaCO_3$ -Kristallgitter eingebaut (HARTMANN 1964; SUESS 1979; BALZER 1982 u.a.). Die Bildung von authigenem MnS (SUESS 1979; ALLER 1980) ist aufgrund des hohen Löslichkeitsproduktes selten. Für die Porenwässer der Kieler Bucht wurden Ionenkonzentrationsprodukte von $MnCO_3$ und MnS berechnet und mit den entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen verglichen (Abb. 15).

Die im Porenwasser gelösten Mn-Konzentrationen unterscheiden sich im anoxischen Bereich der Sedimente zwischen den einzelnen Stationen teilweise erheblich. Im Schlick der inneren und mittleren Eckernförder Bucht liegen die Mn-Konzentrationen um mehr als zwei Größenordnungen niedriger als bei Bokniseck 28 m, obwohl beide Stationen in bezug auf pH, $t-CO_2$ im Porenwasser, Korngröße und auch im C_{org} -Gehalt sehr ähnlich sind. Die Ionenkonzentrationsprodukte von $MnCO_3$ zeigen in tieferen Sedimentbereichen im Schlick der mittleren Eckernförder Bucht eher eine Untersättigung und im Schlick in Bokniseck eher eine Übersättigung (Abb. 15). In anderen Untersuchungen wurden ebenfalls sehr unterschiedliche Mn-Konzentrationen aus anoxischen Porenwässern von minimal 2.5 $\mu g/l$ (MURRAY et al. 1978; ELDERFIELD et al. 1981) bis maximal 20 mg/l (GIESKES 1981) vorgestellt.

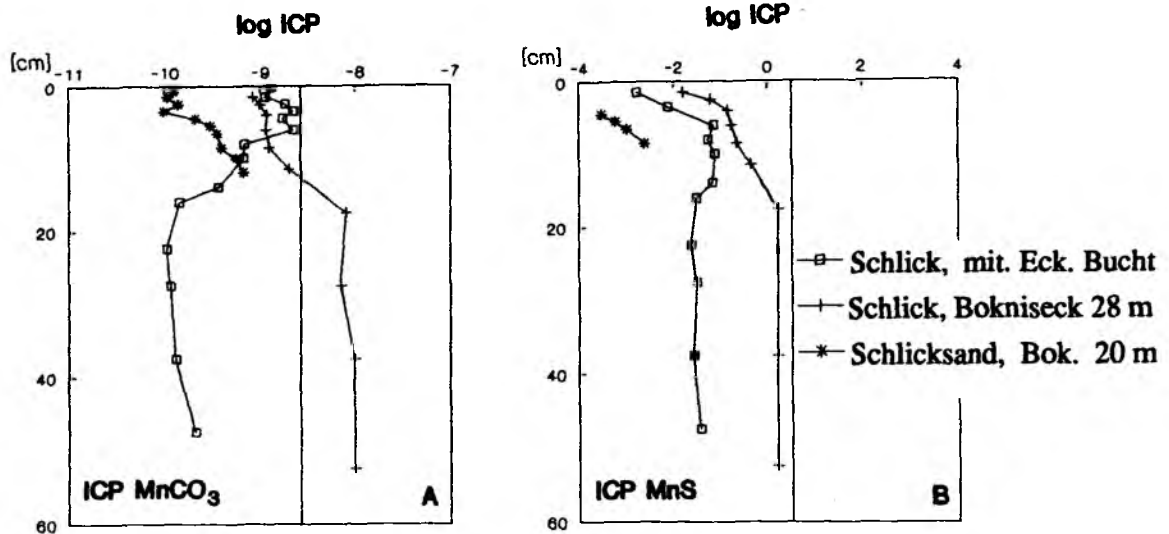
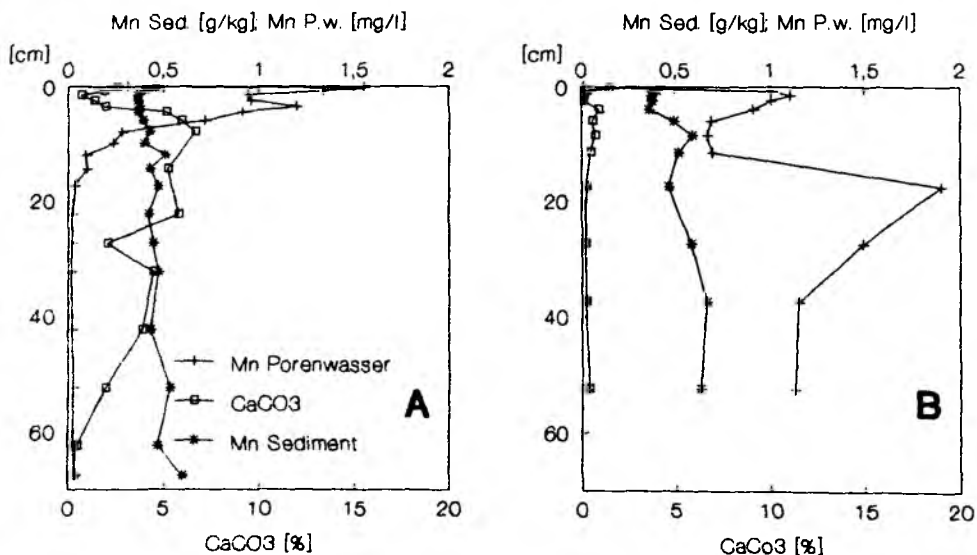


Abb. 15: Ionenkonzentrationsprodukte (ICP) von MnCO_3 ($\text{ICP} = C_{\text{Mn}^{2+}} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}}$, Bild A) und MnS ($\text{ICP} = C_{\text{Mn}^{2+}} \cdot C_{\text{HS}^-} / a_{\text{H}^+}$, Bild B) im Schlick der mittleren Eckernförder Bucht 25 m, in Bokniseck 28 m und im Schlicksand in Bokniseck 20 m. Die vertikalen Linien zeigen entsprechenden scheinbaren Gleichgewichtskonstanten. Die Daten sind im Anhang, Tab. 7, Seite 81 aufgeführt.



Kernnr: 13902

Kernnr: 12451

Abb. 16: Mn im Porenwasser und in der festen Sedimentphase im Schlick der mittleren Eckernförder Bucht (A) und im Schlick bei Bokniseck 28 m (B). Der Carbonatgehalt des Sedimentes ist ebenfalls abgebildet. Weitere sehr ähnliche Mn-Porenwasserprofile der inneren und mittleren Eckernförder Bucht sind auf Abb. 11, Seite 32 aufgeführt. Für Bokniseck 28 m liegt ein weiteres sehr ähnliches Mn-Porenwasserprofil vor (Anhang, Tab. 3, Seite 74; Kernnr.: 13121).

In den Schlicken der Kieler Bucht ist eine negative Abhängigkeit zwischen der Mn-Konzentration im Porenwasser und dem Carbonatgehalt im Sediment vorhanden (Abb. 16). In der inneren und mittleren Eckernförder Bucht sind die Carbonatgehalte mit bis zu 10 % sehr hoch, die Mn-Konzentrationen im Porenwasser dagegen extrem niedrig. In den Schlicken bei Bokniseck 28 m ist Carbonat nur an der Sedimentoberfläche und in 5 - 18 cm Tiefe in geringen Konzentrationen (etwa 1 %) ausgebildet (Abb. 16; Kap. 3). In Bokniseck 28 m sind die Mn-Konzentrationen im Porenwasser in Tiefen, in denen kein Carbonat nachgewiesen werden konnte (2 - 5 cm und 18 - 70 cm), deutlich höher als in carbonathaltigen Bereichen.

Die Mn-Gehalte der festen Sedimentphase sind in Bokniseck 28 m in den carbonathaltigen Sedimentbereichen deutlich höher als in den carbonatfreien (Abb. 16). Das zeigt, daß es hier auch in tieferen Sedimentschichten zu einer Umverteilung von Mn kommt.

Das sehr unterschiedliche Verhalten von Mn im Porenwasser der beiden Schlickstationen legt die Schlußfolgerung nahe, daß die Ausfällung von Rhodochrosit, Ca-MnCO_3 und/oder Adsorptionsreaktionen durch Carbonat begünstigt werden. Laborexperimente (MCBRIDE 1979; FRANKLIN & MORSE 1983) zeigen eine starke Sorption von Mn in Abhängigkeit von der Größe der Calcitoberflächen: bei hohen Calcitgehalten verringern sich die Mn-Konzentrationen deutlich unter die für eine MnCO_3 -Ausfällung zu erwartende Konzentration. Dagegen berichten PINGITORE et al. (1988), daß in synthetisch gebildetem Calcit Mn im Kristallgitter eingebaut wird und Adsorptionseffekte irrelevant sind. In calcitfreien Sedimenten kommt es zu einer Ausfällung von Rhodochrosit (MCBRIDE 1979).

An Tiefenprofilen von Sedimenten mit einem oxischen frühdiagenetischen Milieu wurde bereits eine (weniger deutliche) Abhängigkeit von Mn-Konzentrationen im Porenwasser und Carbonatgehalten im Sediment beschrieben (DE LANGE 1986; THOMSON et al. 1986).

HOLDREN (1977, Zitat nach BERNER 1980) vermutet, daß gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) die Kristallisation von authigenem Rhodochrosit verhindern kann, indem Keimbildung und Wachstum gestört werden. Als Folge liegt Mn bei höheren DOC-Gehalten im Porenwasser übersättigt vor. In den feinkörnigen, an C_{org} reicheren Sedimenten ist ein höherer anoxischer C_{org} -Abbau vorhanden, der zu höheren DOC-Gehalten führt. Es ist möglich, daß im Schlick in Bokniseck 28 m die Mn-Konzentrationen durch den DOC-Gehalt beeinflusst werden, indem die Fällung von MnCO_3 verhindert wird. In Bokniseck 28 m kann unterhalb einer Sedimenttiefe von 15 cm eine Bildung von MnS nicht ausgeschlossen werden (Abb. 15).

Die Porenwässer der Schlicksande zeigen gegenüber den Sandschlicken bei niedrigeren t-CO_2 -Konzentrationen und ähnlichen pH-Werten deutlich niedrigere Mn-Konzentrationen (Abb. 11, Seite 32). Da Carbonat in beiden Sedimenttypen nicht nachgewiesen werden konnte, müssen neben dem Carbonatgehalt weitere Faktoren die Mn-Konzentration im Porenwasser beeinflussen. Es ist möglich, daß die niedrigen Mn-Konzentrationen und MnCO_3 -Ionenkonzentrationsprodukte im Porenwasser des Schlicksandes in Bokniseck 20 m die Folge einer nur geringen Produktion von Mn^{2+} ist. Nach den Ergebnissen der sequentiellen Extraktion liegt Mn in Bokniseck 20 m fast ausschließlich in der Residualfraktion vor (Anhang, Tab. 4, Seite 78).

5.4 Umverteilung von Metallen zwischen dem oxischen und anoxischen Sedimentbereich

Für Mn, Fe und Co wurde eine Umverteilung zwischen dem oxischen und anoxischen Sedimentbereich bereits in zahlreichen Arbeiten beschrieben (HARTMANN 1964; CALVERT & PRICE 1972; SUNDBY et al. 1981; JAKOBSEN & POSTMA 1989 und andere). Im reduzierten Bereich werden diese Metalle im Porenwasser gelöst, und sie können zum oxischen Sedimentbereich diffundieren. Hier fallen Mn, Fe und Co als (Hydr)oxide aus und reichern sich in der festen Sedimentphase an.

Fe ist in der Kieler Bucht an der oxischen Sedimentoberfläche kaum oder nicht messbar angereichert, da der immobile Anteil wesentlich höher als der im Porenwasser mobilisierbare Anteil ist.

Bei Mn ist eine frühdiagenetische Umverteilung am deutlichsten zu beobachten. Die Mn-Gehalte in der festen Sedimentphase sind an der Sedimentoberfläche (0 - 2 cm Tiefe) in fast allen untersuchten Sedimenttypen bis zu einem mehrfachen höher als im darunterliegenden Sediment. Als einzige Ausnahme wurde in den Schlickten der Eckernförder Bucht entweder nur eine relativ geringe oder gar keine Anreicherung von Mn an der Sedimentoberfläche gemessen. Dafür können zwei Ursachen angeführt werden:

- Mn hat eine langsame Oxidationskinetik. Deshalb fällt nur ein Teil von gelöstem Mn im oxischen Sedimentbereich aus, der restliche Teil diffundiert in die Wassersäule (SUNDBY et al. 1981; BALZER 1982). Der im Sediment verbleibende Anteil von Mn ist um so kleiner, je geringmächtiger der oxische Porenwasserbereich und je niedriger der O_2 -Gehalt im Bodenwasser ist (SHAW et al. 1990).

Im Schlick der Eckernförder Bucht ist auch während des Winters die oxische Sedimentschicht nur sehr geringmächtig (Kap. 4.8). Entsprechend kann nur ein kleiner Teil von im Porenwasser gelöstem Mn als (Hydr)oxid ausfallen.

- Bei anoxischem Bodenwasser - das tritt in der Eckernförder Bucht fast jeden Spätsommer auf - sind die Mn-Konzentrationen in der Wassersäule hoch (DJAFARI 1977). BALZER (1982) beobachtete mit Glockenversuchen, daß sich bei anoxischen Verhältnissen in der Glocke Mn im inkubierten Wasser stark anreichert. Nach dem Inkubationsversuch war das Maximum von partikulärem Mn im obersten Sedimentbereich aufgelöst. Die partikulären Mn-(Hydr)oxide in der obersten Sedimentschicht sind somit die Quelle von im anoxischen Bodenwasser gelöstem Mn.

Bei Co ist im Gegensatz zu Mn die Anreicherungszone an der Sedimentoberfläche nicht ausgebildet. Von anderen Sedimenten mit einem oxischen/suboxischen frühdiagenetischen Milieu wurde dagegen eine enge Korrelation zwischen Mn und Co beschrieben (HEGGIE & LEWIS 1984; RUTGERS VAN DER LOEFF 1990; SHAW et al. 1990). In der Kieler Bucht sind jedoch im Vergleich zu diesen Untersuchungen die im Porenwasser gelösten Co-Konzentrationen sehr niedrig. Denn aufgrund der hohen SO_4^{2-} -Reduktionsraten in den Porenwässern der Kieler Bucht wird Co sehr wirksam als Sulfid ausgefällt. Entsprechend ist der Fluß zur Sediment/Wasser-Grenzfläche geringer, und eine Umverteilung kann sich deshalb nicht messbar in der festen Sedimentphase widerspiegeln. Diese Ergebnisse bestätigen die Untersuchungen von SHAW et al. (1990), die in zunehmend anoxischen Sedimenten weniger signifikante Zusammenhänge zwischen Co und Mn in der festen Sedimentphase beobachten.

Bei Cd, Cu, Ni und Zn in der festen Sedimentphase ist im Gegensatz zu Mn im oxischen Bereich eine Verarmung zu erwarten (GOBEIL et al. 1987). Denn Cd, Cu und Ni liegen im oxischen

Sedimentbereich im Porenwasser in höheren Konzentrationen vor als in der Wassersäule und im darunter liegenden anoxischen Porenwasser. Entsprechend dem Konzentrationsgradienten im Porenwasser findet ein durch die Benthosorganismen verstärkter Transport der Metalle zurück ins Meerwasser statt. Ein anderer Teil der Metalle diffundiert nach unten und wird im postoxischen Bereich als Metallsulfid ausgefällt (Kap. 5.3).

Der vermutete Verarmungshorizont an der Sedimentoberfläche ist in Stationen mit einem mächtigeren oxischen Sedimentbereich (Schlicksand, Bokniseck 20 m und Schlick, Dorschmulde 21 m) tatsächlich vorhanden. Er ist jedoch bedingt durch Bioturbation teilweise nur sehr undeutlich ausgebildet. Von 0 bis maximal 2 cm Sedimenttiefe nehmen die Cd/Fe-, Cu/Fe- und Zn/Fe-Verhältnisse manchmal um bis zu 30 % ab (Abb. 5, Seite 19; Anhang, Tab. 2, Seite 68 bis 72). Bei Cd ist der Verarmungshorizont am deutlichsten ausgebildet.

Wegen der biogenen partikulären Sedimentdurchmischung ist der an Metallen verarmte Sedimenthorizont mächtiger als der oxische Sedimentbereich. Die Verarmung ist nicht in allen Tiefenprofilen gleich gut zu erkennen.

5.5 Zusammenhänge zwischen dem Metallgehalt der festen Sedimentphase und der Metallfreisetzung in die Wassersäule

In die Wassersäule freigesetzte Metalle sind nicht mehr im Sediment vorhanden. Folglich sollten in Sedimenten mit hoher Freisetzung die Metallgehalte in der festen Sedimentphase niedriger liegen als in Sedimenten, in denen keine oder eine geringere Freisetzung gemessen wurde. Das gilt um so mehr, je höher der mobile Metallanteil im Vergleich zum immobilen ist. Um diese Beziehung zu prüfen, wurden die Metall/Fe-Verhältnisse der einzelnen Stationen verglichen (Tab. 11; Abb. 5, Seite 19; Anhang, Tab. 2, Seite 68 bis 72).

Von Mn wird bei zunehmend anoxischen Redoxbedingungen ein zunehmend größerer Anteil in die Wassersäule freigesetzt (Kap. 5.4). Deshalb ist das Mn/Fe-Verhältnis der festen Sedimentphase unterhalb der Mn-Anreicherungszone bei stark anoxischen Redoxbedingungen im Sediment (Schlicke) geringer und bei oxischeren Redoxbedingungen (Schlicksande und Sande) höher (Tab. 11). Eine Umverteilung von Mn in der Kieler Bucht aus den Rinnen in flachere Areale, und eine damit verbundene Bildung von Mn-Knollen beschreibt DJAFARI (1977).

Die Schlickstationen (Dorschmulde 21 m, Bokniseck 28 m, mittlere Eckernförder Bucht 25 m) haben, trotz der auf Abbildung 13 (Seite 37) gezeigten unterschiedlichen Redoxbedingungen, dagegen eher ähnliche Mn/Fe-Verhältnisse im anthropogen kontaminierten Sedimentbereich (Tab. 11). Dies hat wahrscheinlich folgende Ursache: An allen Schlickstationen wurden im Bodenwasser Situationen mit Sauerstoffmangel und H₂S-Bildung beobachtet (EHRHARDT & WENCK 1984). Im H₂S-haltigen Bodenwasser steigt der Mn-Fluß über die Sediment/Wasser-Grenzfläche sprunghaft an, und das gesamte mobilisierbare Mn (Mn-(Hydr)oxide) wird freigesetzt (BALZER 1982), so daß die Sedimente mit zeitweilig anoxischem Bodenwasser keine Unterschiede im Mn/Fe-Verhältnis (feste Sedimentphase) aufweisen.

Cd und Cu werden bei oxischen Redoxbedingungen im Sediment (mit einem mächtigeren oxischen Sedimentbereich) in die Wassersäule freigesetzt. Bei stark anoxischen Redoxbedingungen im Sediment wird der oxische Sedimentbereich sehr geringmächtig, und es kommt zu keiner oder nur einer geringen Freisetzung von Cd und Cu aus den Sedimenten in die Wassersäule (Kap. 5.3). Zn wurde in dieser Untersuchung im Porenwasser nicht gemessen. Aus Ergebnissen der ozeanischen Wassersäule ist bekannt, daß sich Zn ähnlich wie Cd und Cu verhält (BROECKER & PENG 1982; WHITFIELD & TURNER 1987).

Tab. 11: Mittelwerte und Standardabweichungen der Metall/Fe-Verhältnisse (feste Sedimentphase) von präindustriell abgelagerten und anthropogen kontaminierten Sedimentschichten verschiedener Stationen. Bei der Berechnung wurden folgende Sedimentbereiche nicht berücksichtigt: Der Bereich, in dem Metalle durch frühdiagenetische Prozesse beeinflusst werden (zumeist 0 - 1 cm Sedimenttiefe für Cd, Zn, Cu und Ni; 0 - 3 cm Sedimenttiefe für Mn) und der Bereich zwischen präindustriell abgelagerten und anthropogen kontaminierten Sedimentschichten, der durch einen allmählichen Anstieg der Metallkonzentrationen gekennzeichnet ist. Der mittlere C_{org} -Gehalt des Sandes ist BALZER (1989) entnommen. Anzahl der Messungen = n; Mittelwert = \bar{x} ; Standardabweichung = s; niedrigster gemessener Wert = min; höchster gemessener Wert = max.

[---- Cd/Fe ----]	[----- Co/Fe -----]	[---- Cu/Fe ----]	[----- Ni/Fe -----]
[ppm/ppm * 10 ⁶]	[----- ppm/ppm * 10 ³ -----]		
\bar{x} s min max	\bar{x} s min max	\bar{x} s min max	\bar{x} s min max

Anthropogen kontaminierte Sedimente:

Mitt. Eck. Bucht (n=23)	3.8	0.7	3.0	5.3	0.38	0.03	0.32	0.43	1.22	0.21	1.0	1.8	1.29	0.13	1.0	1.5
Bokniseck 28 m (n=17)	4.0	0.6	3.1	4.9	0.41	0.04	0.36	0.49	1.26	0.09	1.2	1.4	1.19	0.10	1.0	1.3
Dorschmulde 21 m (n=15)	2.3	0.5	1.7	3.7	0.36	0.07	0.24	0.50	1.13	0.11	0.9	1.3	1.07	0.11	0.9	1.1
Bokniseck 20 m (n=11)	2.8	0.5	2.0	3.7	0.40	0.05	0.34	0.48	0.97	0.11	0.8	1.2	1.11	0.12	1.0	1.3

[----- Pb/Fe -----]	[---- Mn/Fe ----]	[----- Zn/Fe -----]	[----- C _{org} /Fe ----]
[----- ppm/ppm * 10 ³ -----]			
\bar{x} s min max	\bar{x} s min max	\bar{x} s min max	\bar{x} s min max

Anthrop.kontaminierte Sedimente:

Mitt. Eck. Bucht (n=23)	2.00	0.19	1.6	2.4	13.7	1.2	11	17	7.2	1.0	4.9	9.5	1.5	0.07	1.4	1.6
Bokniseck 28 m (n=17)	2.34	0.21	2.0	2.6	14.9	4.0	10	26	7.8	0.8	5.9	8.9	1.5	0.08	1.4	1.6
Dorschmulde 21 m (n=15)	2.57	0.23	2.2	3.1	10.5	2.1	8	15	6.7	1.1	5.2	9.2	1.6	0.18	1.4	2.0
Bokniseck 20 m (n=11)	3.00	0.40	2.3	3.5	20.6	3.9	14	25	6.2	1.1	4.1	7.7	1.0	0.34	0.7	1.7

[---- Cd/Fe ----]	[----- Co/Fe -----]	[---- Cu/Fe ----]	[----- Ni/Fe -----]
[ppm/ppm * 10 ⁶]	[----- ppm/ppm * 10 ³ -----]		
\bar{x} s min max	\bar{x} s min max	\bar{x} s min max	\bar{x} s min max

Präindustrielle Sedimente:

Mitt. Eck. Bucht (n=8)	1.0	0.1	0.9	1.2	0.33	0.01	0.31	0.36	0.82	0.14	0.7	1.2	1.24	0.03	1.2	1.3
Bokniseck 28 m (n=10)	1.0	0.1	0.8	1.2	0.39	0.03	0.35	0.44	0.73	0.05	0.6	0.8	1.22	0.12	1.1	1.5
Dorschmulde 21 m (n=6)	0.9	0.1	0.7	1.1	0.34	0.03	0.31	0.40	0.60	0.04	0.6	0.7	1.03	0.06	0.9	1.1
Bokniseck 20 m (n=13)	1.1	0.3	0.7	1.8	0.32	0.04	0.21	0.37	0.61	0.06	0.5	0.7	1.02	0.12	0.8	1.3
Mittelgrund, Sand (n=8)	1.2	0.4	0.8	2.1	0.33	0.04	0.27	0.40	0.52	0.09	0.4	0.7	0.85	0.15	0.7	1.2

[----- Pb/Fe -----]	[---- Mn/Fe ----]	[----- Zn/Fe -----]	[----- C _{org} /Fe ----]
[----- ppm/ppm * 10 ³ -----]			
\bar{x} s min max	\bar{x} s min max	\bar{x} s min max	\bar{x} s min max

Präindustrielle Sedimente:

Mitt. Eck. Bucht (n=8)	0.91	0.10	0.8	1.1	15.9	1.9	14	20	2.6	0.3	2.2	3.3	1.5	0.10	1.4	1.7
Bokniseck 28 m (n=10)	0.94	0.17	0.7	1.2	21.3	2.9	18	28	2.8	0.3	2.3	3.4	1.3			
Dorschmulde 21 m (n=6)	0.78	0.11	0.6	1.0	20.7	3.3	14	24	2.7	0.2	2.4	2.9	1.1	0.12	1.4	1.7
Bokniseck 20 m (n=13)	1.31	0.24	1.0	1.7	19.3	4.0	13	28	2.6	0.5	2.0	4.1	0.8	0.17	0.4	1.0
Mittelgrund, Sand (n=8)					32.7	2.5	29	36	3.2	0.3	2.8	3.7	0.3			

Auch die Cd/Fe-Verhältnisse der festen Sedimentphase zeigen in den anthropogen mit Metallen kontaminierten Sedimentschichten deutliche Unterschiede zwischen den Stationen: Das Cd/Fe-Verhältnis ist in Stationen, in denen keine Freisetzung gemessen wurde (Schlicke der Eckernförder Bucht), etwa 30 % höher als in den Stationen mit einer Freisetzung (Schlick der Dorschmulde und Schlicksand, Bokniseck 20 m).

Beim Zn/Fe-Verhältnis sind diese Unterschiede etwas weniger deutlich als bei Cd/Fe (Tab. 11). Beim Cu/Fe- und beim Ni/Fe-Verhältnis sind nur geringe Unterschiede zwischen den verschiedenen Stationen und Sedimenttypen ausgebildet (Tab. 11).

Die Tatsache, daß in Sedimenten mit weniger anoxischen Redoxbedingungen Cd am deutlichsten verarmt ist, steht im Einklang mit den Porenwasserflüssen dieser Untersuchung. Denn der Porenwasserfluß von Cd aus dem Sediment ist im Vergleich zur Akkumulationsrate im Sediment höher als bei Cu und Ni (Tab. 7, Seite 34). Das besonders mobile Verhalten von Cd wurde bereits in früheren Untersuchungen beschrieben (WALLMANN 1990).

Einige weitere mögliche Ursachen für die unterschiedlichen Cd/Fe- oder Zn/Fe-Verhältnisse in den verschiedenen Stationen müssen ebenfalls erwogen werden. Im folgenden wird jedoch gezeigt, daß sie für die Kieler Bucht nur eine untergeordnete Bedeutung haben:

- Ein Grund für die niedrigeren Cd/Fe- und Zn/Fe-Verhältnisse in der Dorschmulde könnte eine geringere anthropogene Kontamination der (etwas) küstenferneren Sedimente sein. Tatsächlich haben die Flensburger und Kieler Innenförde die deutlich höchste anthropogen bedingte Metallbelastung (Kap. 4.1). Außerhalb der Innenförden erfolgt jedoch der anthropogene Eintrag von Metallen in die Kieler Bucht überwiegend über die Atmosphäre (SCHNEIDER 1987) und ist deshalb relativ gleichmäßig. Eine deutlich niedrigere anthropogene Metallbelastung der Schlicke der Dorschmulde gegenüber den Schlickten bei Bokniseck ist folglich nicht zu erwarten.
- Niedrigere Metallgehalte könnten in den anthropogen kontaminierten Sedimentschichten der Dorschmulde 21 m und in Bokniseck 20 m dadurch entstanden sein, daß anthropogen stärker metallbelastete Sedimente mit tiefer liegenden präindustriell abgelagerten Sedimenten durchmischt und verdünnt werden. Eine Durchmischung des Sedimentes ist durch Grundfischerei (KROST et al. 1990; WERNER et al. 1990) oder durch Bioturbation möglich. Bei einer Durchmischung von anthropogen kontaminierten mit präindustriell abgelagerten Sedimenten müssen alle anthropogen beeinflussten Metalle in der festen Sedimentphase verdünnt werden. Das ist bei Pb nicht der Fall. Denn der Anreicherungsfaktor von Pb in den anthropogen kontaminierten Sedimentschichten ist in der Dorschmulde ähnlich hoch und in Bokniseck 20 m nur geringfügig niedriger als im Schlick der Eckernförder Bucht (Tab. 11; Abb. 5, Seite 19). Im Schlick der Eckernförder Bucht ist aufgrund der lebensfeindlichen Bedingungen im Sediment und der hohen Sedimentationsraten keine Durchmischung von präindustriell abgelagerten und anthropogen kontaminierten Sedimenten zu erwarten. Gegen eine Durchmischung von tieferen Sedimentschichten in der Dorschmulde spricht auch der relativ kontinuierliche C_{org} -Gradient und der H_2S -Gehalt im Porenwasser.
- In der Eckernförder Bucht bildet sich fast jährlich im Spätsommer anoxisches Bodenwasser. Das kann zu einer Anreicherung von vor allem Cd und Zn in der festen Sedimentphase führen. Denn im anoxischen Meerwasser werden die gelösten Metalle als Metallsulfide ausgefällt (KREMLING 1983; JACOBS et al. 1987; HARALDSSON & WESTERLUND 1988; DYRSSEN & KREMLING 1990) und können sich im Sediment anreichern. SKEI et al. (1988) messen im kaum anthropogen kontaminierten und über das gesamte Jahr stark anoxischen Framvarefjord (Norwegen) extrem hohe Spurenmetallgehalte in der festen Sedimentphase. Sie führen das darauf zurück, daß die Metalle der Wassersäule sehr wirksam als Sulfide ausgefällt

und im Sediment angereichert werden. Genauso erklärt BRUMSACK (1988) die nicht ganz so deutliche Anreicherung von Metallen in Sedimenten des Schwarzen Meeres. In der Kieler Bucht haben jedoch die Schlicke des nördlichen Schlickgebietes und der Eckernförder Bucht etwa gleiche Metall/Fe-Verhältnisse. Das nördliche Schlickgebiet in der zentralen Kieler Bucht hat selten anoxische Wasserbedingungen, da es durch den Wasseraustausch zwischen Ost- und Nordseewasser stärker beeinflusst wird als die Eckernförder Bucht. Das ist ein Hinweis darauf, daß in der Eckernförder Bucht die Metallgehalte der festen Sedimentphase kaum durch spätsommerliche anoxische Verhältnisse in der Wassersäule beeinflusst werden.

Zusammenfassend sind als Einflußfaktoren der Cd- und Zn-Gehalte in den Sedimenten zwei Prozesse besonders wichtig:

- Die geogenen Metallgehalte der Sedimente werden durch den anthropogenen Metalleintrag erhöht. Die Intensität der anthropogenen Metallzufuhr ist in den Innenförden der Kieler Bucht am größten.
- Durch frühdiagenetische Prozesse werden Cd und Zn in den Stationen mit überwiegend oxischen Abbau der organischen Substanz aus den Sedimenten zurück in die Wassersäule remobilisiert. Bei einem hohen anoxischen C_{org} -Abbau wird dagegen kein oder nur wenig Cd und Zn freigesetzt. Der Verlust von Metallen in den unterschiedlichen Sedimenttypen und Stationen wurde mit Porenwasserflüssen über die Sediment/Wasser-Grenzfläche abgeschätzt (Tab. 7; Seite 34).

Die Pb/Fe-Verhältnisse nehmen mit zunehmend oxischen Redoxbedingungen in den verschiedenen Sedimenttypen zu (Tab. 11). Porenwasseruntersuchungen zeigen, daß Pb in der Mn-Reduktionszone freigesetzt wird (GOBEIL & SILVERBERG 1989). In der Wassersäule wird Pb sehr wirksam an Fe- und Mn-(Hydr)oxide gebunden (BALISTRERI & MURRAY 1986; SANTACHI et al. 1990). Es ist in den Sedimenten der Kieler Bucht möglich, daß das Pb/Fe-Verhältnis in den stark anoxischeren Stationen verarmt, da hier keine/kaum Fe- und Mn-(Hydr)oxide ausgebildet sind. In den oxischeren Sedimenten wird Pb gemeinsam mit Mn angereichert.

Diese Vermutung steht jedoch im Gegensatz zu Ergebnissen aus Inkubationsversuchen mit Glocken (WESTERLUND et al. 1986) und Suspensionsversuchen (GERRINGA 1990; WALLMANN 1990), in denen Pb ein wenig mobiles Verhalten zeigt. Abgesicherte Aussagen hierüber werden erst möglich, wenn Porenwasseranalysen von Pb vorliegen.

Die C_{org} /Fe-Verhältnisse sind in den Stationen mit zunehmend oxischen Redoxbedingungen im Sediment zunehmend niedriger. Das kann damit erklärt werden, daß der oxische C_{org} -Abbau durch O_2 effizienter ist als der anoxische C_{org} -Abbau durch SO_4^{2-} -Reduktion (BALZER et al. 1986; POLLEHNE 1986)).

5.6 Paläoredoxbedingungen der Kieler Bucht

Die Freisetzung von Metallen (Mn, Cd, Zn und Cu) aus dem Sediment in die Wassersäule hängt von den Redoxbedingungen ab und ist deshalb in den verschiedenen Stationen unterschiedlich hoch. Bei einer hohen Metallfreisetzung in die Wassersäule sind die Metallgehalte in der festen Sedimentphase niedriger, bei einer geringen Freisetzung dagegen höher. Das ist am deutlichsten bei den sehr mobilen Metallen Cd und Mn zu erkennen (Kap. 5.5). Nach dem Aktualitätsprinzip gelten

diese Prozesse auch für die geologische Vergangenheit. Tiefenprofile von Mn und Cd in der festen Sedimentphase können deshalb Hinweise auf Paläoredoxverhältnisse geben. Im folgenden wird mit den Mn- und Cd-Tiefenprofilen gezeigt, daß in allen tieferen Stationen mit der Industrialisierung die Redoxbedingungen im Sediment anoxischer geworden sein müssen:

Bei zunehmend anoxischen Redoxbedingungen im Sediment und insbesondere bei anoxischer Wassersäule wird Mn verstärkt aus den Sedimenten freigesetzt. Entsprechend ist das Mn/Fe-Verhältnis unterhalb der Mn-Anreicherungszone in den Schlickstationen - an diesen wurde zeitweilig anoxisches Bodenwasser beobachtet (EHRHARDT & WENCK 1984) - niedriger (Kap. 5.5).

Im Schlick der Dorschmulde und im Sandschlick (Bokniseck 24 m) liegen in der anthropogen mit Metallen kontaminierten Sedimentschicht die Mn/Fe-Verhältnisse deutlich niedriger als in den präindustriell abgelagerten Sedimenten (Abb. 17). Im Schlick der mittleren Eckernförder Bucht ist eine Abnahme der Mn/Fe-Verhältnisse ebenfalls zu erkennen. Diese erstreckt sich entsprechend den hier höheren Sedimentationsraten über einen größeren Tiefenbereich (Abb. 17). In der Schlickstation Bokniseck 28 m muß eine frühdiagenetische Umverteilung von Mn innerhalb der tieferen Sedimentschichten von carbonatfreien zu carbonathaltigen Sedimentbereichen beachtet werden (Kap. 5.3; Abb. 16, Seite 48). Trotzdem ist ein Trend zu niedrigeren Mn-Gehalten in den anthropogen kontaminierten Sedimenten auch hier deutlich (Abb. 17).

Es ist wenig wahrscheinlich, daß sich in der Kieler Bucht in den letzten 200 Jahren durch andere Sedimentationsbedingungen die Zufuhr von Mn verändert hat. Deshalb können die deutlich geringeren Mn/Fe-Verhältnisse im anthropogen kontaminierten Sedimentbereich der Schlickstationen (Abb. 17) nur durch eine im Industriezeitalter erheblich größer gewordene Freisetzung von Mn aus dem Sediment in die Wassersäule erklärt werden. Ein erheblicher Anstieg der Mn-Freisetzungsraten ist wiederum nur durch zunehmend anoxische Bedingungen in den Sedimenten, sowie vor allem einer Zunahme der Situationen mit H_2S -Bildung und Sauerstoffmangel im Bodenwasser erklärbar.

Schwerer Sauerstoffmangel und H_2S -Bildung im Bodenwasser scheinen demnach in vorindustrieller Zeit entweder gar nicht aufgetreten oder erheblich seltener gewesen zu sein als heute. Sauerstoffmangel in der Wassersäule kann verstärkt auftreten, wenn durch erhöhte C_{org} -Sedimentation (Kap. 5.2) die O_2 -Zehrung im Bodenwasser ansteigt.

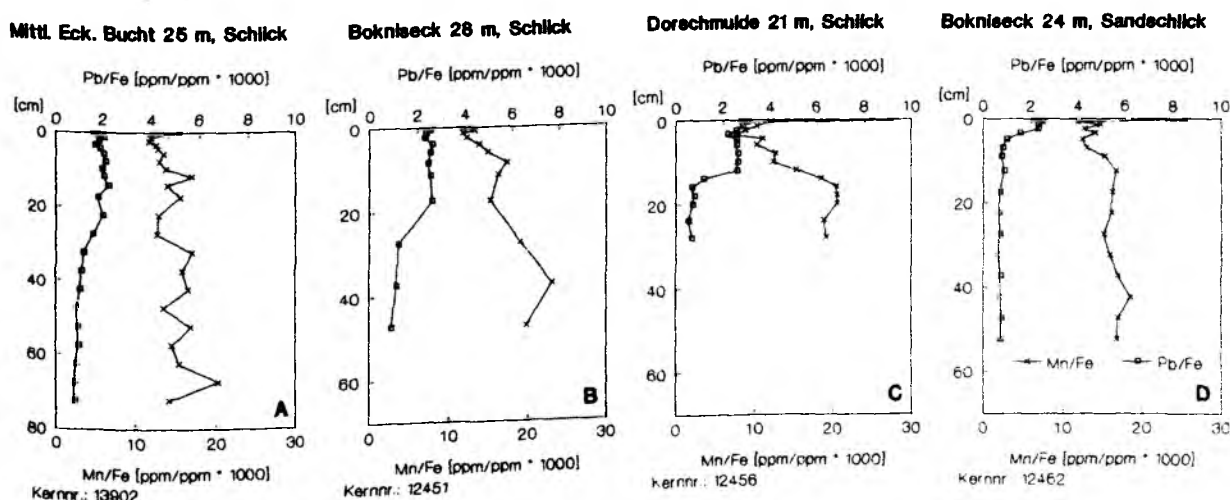


Abb. 17: Tiefenprofile der Mn/Fe- und Pb/Fe-Verhältnisse in der festen Sedimentphase im Schlick der mittleren Eckernförder Bucht 25 m (Bild A), in Bokniseck 28 m (Bild B), in der Dorschmulde 21 m (Bild C) und im Sandschlick bei Bokniseck 24 m (Bild D). An den erhöhten Pb/Fe-Verhältnissen ist der anthropogen kontaminierte Sedimentbereich zu erkennen. Erklärungen werden im Text gegeben.

Bei oxischen Redoxbedingungen im Sediment wird Cd in die Wassersäule freigesetzt. Deshalb ist in den Stationen mit eher oxischen Redoxbedingungen in den anthropogen kontaminierten Sedimenten das Cd/Fe-Verhältnis niedriger (Kap. 5.5). Eine spätere Umverteilung von Cd innerhalb der tieferen Sedimentschichten kann für die Kieler Bucht wegen der sehr niedrigen Konzentrationen im sulfidischen Porenwasser ausgeschlossen werden.

Im Gegensatz zu den anthropogen kontaminierten Sedimenten haben die präindustriell abgelagerten Sedimente in allen Stationen ähnliche Cd/Fe-Verhältnisse. Das weist darauf hin, daß der Schlick der Eckernförder Bucht in präindustrieller Zeit keine so wirksame Falle für Cd war wie heute. Folglich muß die Freisetzung von Cd aus dem Schlick und Sandschlick der Eckernförder Bucht in präindustrieller Zeit höher gewesen sein. Eine höhere Freisetzung von Cd in präindustrieller Zeit kann dadurch erklärt werden, daß zu dieser Zeit die Redoxbedingungen im Sediment weniger anoxisch waren.

Genau wie das Cd/Fe-Verhältnis zeigt das Zn/Fe-Verhältnis keine Unterschiede zwischen den präindustriellen Sedimenttypen (Tab. 11).

Aus folgenden Gründen wäre es für die Kieler Bucht nicht ausreichend, allein mit den Cd- oder Zn-Gehalten im Sediment Rückschlüsse auf Paläoredoxbedingungen zu ziehen:

- Es ist zu beachten, daß die absoluten Cd-Gehalte und die Anteile der Grobfraction in den verschiedenen Sedimenttypen sehr unterschiedlich sind. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß Cd im silikatischen Kristallgitter der Grobfraction unabhängig von Fe in hohem Maße angereichert oder verarmt ist.
- Die Cd-Gehalte der präindustriell abgelagerten Sedimente liegen deutlich niedriger als die in den anthropogen kontaminierten Sedimenten. Eventuell vorhandene Unterschiede zwischen den Sedimenttypen müssen ebenfalls geringer sein.

In Kap. 5.2 wurde beschrieben, daß die Akkumulationsraten von C_{org} im Schlick und Sandschlick zugenommen haben. Das ist ebenfalls ein Hinweis darauf, daß die Redoxbedingungen im Sediment anoxischer geworden sind. Denn höhere Akkumulationsraten von C_{org} sind mit anoxischeren Redoxbedingungen im Sediment verbunden. Das wurde mit den Porenwasserprofilen von H_2S gezeigt (Kap. 4.8; Abb. 13, Seite 37).

Um eine sichere Aussage über zunehmende C_{org} -Akkumulationsraten beziehungsweise zunehmend anoxische Redoxbedingungen in den Sedimenten machen zu können, wäre einer der drei in dieser Untersuchung angeführten Indikatoren allein sicher zu wenig. Das gilt insbesondere für Cd. Alle drei zusammen geben jedoch recht sichere Hinweise, daß sich eine zunehmende Eutrophierung der Kieler Bucht in den Sedimenten widerspiegelt. Erhöhte C_{org} -Akkumulationsraten beziehungsweise anoxischere Redoxbedingungen konnten an allen drei beprobten Schlickstationen und in der Sandschlickstation (Bokniseck 24 m) nachgewiesen werden. Das läßt die Annahme zu, daß es sich hierbei nicht um lokale Änderungen handelt.

Der Anstieg der C_{org} -Gehalte und die Verschlechterung der Redoxbedingungen beginnt in etwa 100 Jahre alten Sedimentschichten in der gleichen Tiefe, in der auch die Pb/Fe-Verhältnisse durch anthropogene Kontamination zunehmen. Deshalb erscheint die Schlußfolgerung begründet, daß die Änderungen in den Sedimenten auf eine mit der Industrialisierung verbundene Eutrophierung zurückgeführt werden können.

Die Schlußfolgerung, daß die Redoxbedingungen in den tieferen Sedimenten und im Bodenwasser der Kieler Bucht durch den anthropogenen Eintrag von Nährstoffen anoxischer geworden sein müssen, ist das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchung.

Bereits in früheren Untersuchungen über Paläoredoxbedingungen in ozeanischen Sedimenten wurde gezeigt, daß sich die Redoxbedingungen der Wassersäule in der Metallverteilung der Sedimente widerspiegeln (PEDERSEN et al. 1986; BRUMSACK 1988; BUCKLEY & CRANSTON 1988; SKEI et al. 1988). Es wurde vermutet, daß ein Wechsel der Paläoproduktivität zu Verschiebungen der Mn-Reduktionszone führt und dieses durch Variationen von Mn, Ni und Cu in der festen Sedimentphase erkannt werden kann (FINNEY et al. 1988).

Zusammenhänge zwischen zunehmend anoxischen Redoxbedingungen, den Mn-Gehalten der festen Sedimentphase und der Industrialisierung wurden dagegen meines Wissens in anderen Untersuchungen bisher noch nicht beschrieben. Vergleiche mit anderen Untersuchungen sind schwierig, da oft kein Gesamtaufschluß erstellt und die Mn-Gehalte nicht Korngrößenkorrigiert wurden oder die Redoxbedingungen in den Sedimenten nicht bekannt sind. Im Gegensatz zu den Mn-Tiefenprofilen der festen Sedimentphase der Kieler Bucht scheinen unterhalb der Mn-Anreicherungszone eher mit der Tiefe sich nicht ändernde Mn-Gehalte der Normalfall zu sein (ALLER 1980; SUNDBY et al. 1981; PEDERSEN & PRICE 1982; GOBEIL et al. 1987).

Über die Eutrophierung der Kieler Bucht wurde in zahlreichen Projekten gearbeitet (GERLACH 1990). Sichere Hinweise dafür, daß sich die Redoxbedingungen durch den anthropogenen Eintrag von Nährstoffen verschlechtert haben, konnten bisher nicht gegeben werden. Denn für die Wassersäule liegen erst seit wenigen Jahrzehnten zuverlässige Meßdaten vor, und die Sedimente wurden als Paläoredoxanzeiger kaum bearbeitet.

Zunehmende Phosphor- und Stickstoffgehalte in der festen Sedimentphase an der Sedimentoberfläche im Schlick der Eckernförder Bucht werden von MÜLLER et al. (1980) als Indikatoren für eine Eutrophierung betrachtet. Neuere Untersuchungen zeigen jedoch, daß für eine solche Schlußfolgerung unbedingt der Abbau von C_{org} und N_{org} innerhalb der Sedimente und hinsichtlich des Phosphorgehaltes zusätzlich eine frühdiagenetische Umverteilung zur Sedimentoberfläche berücksichtigt werden müssen (BERNER 1971; KROM & BERNER 1981; BALZER 1986).

WEFER & WEBER (1987) fanden im Schlick der Eckernförder Bucht und der Dorschmulde feinelaminierte Schichten, die etwa vor 6000 und vor 900 Jahren entstanden sind. WEFER & WEBER (1987) nehmen an, daß diese feinelaminierten Schichten nur bei fehlender Bioturbation erhalten bleiben können. Sie postulieren deshalb, daß es vor 6000 und vor 900 Jahren ein O_2 -armes/freies Bodenwasser für einen Zeitraum von mindestens 100 Jahren gegeben hat. Dieser Zeitraum erscheint sehr lang. Es muß ebenfalls in Betracht gezogen werden, daß die von WEFER & WEBER (1987) detektierten laminierten Schichten durch Sturmereignisse, die mit Klifferosion und folglich hohen Sedimentationsraten verbunden sind, auch bei oxischen Bedingungen in der Wassersäule entstanden sein können (mündliche Mitteilung von D.MILKERT).

Eine Analyse historischer Quellen erbrachte eindeutige Hinweise, daß es in der Kieler Bucht auch bereits im letzten Jahrhundert schwere Sauerstoffmangelsituationen gegeben hat (RUMOHR 1986). Um eine langfristige Entwicklung der Umweltbedingungen in der Kieler Bucht zu erfassen, sind jedoch die Sedimente mit Sicherheit gegenüber historischen Quellen die verlässlicheren Dokumente.

Literaturverzeichnis

- ABELE D. (1988): Carotinoide als biogene Marker für benthische Makroalgen im Sediment der Kieler Bucht. Diss. Univ. Kiel und Ber.Inst.Meeresk.Kiel 183, 166 pp.
- ACKERMANN F. (1980): A procedure for correcting grain size effect in heavy metal analysis of estuarine and coastal sediments. *Environ.Technol.Lett.* 1, 518-527.
- ALLER R.C. (1980): Diagenetic processes near the sediment-water interface of Long Island Sound II. Fe and Mn. *Advances in Geophysics* 22, 351-415.
- ALLER R.C., RUDE P.D. (1988): Complete oxidation of solid phase sulfides by manganese and bacteria in anoxic marine sediments. *Geochim.Cosmochim.Acta* 52, 751-765.
- ANDERSON D.H., ROBINSON R.J. (1946): Rapid electrometric determination of the alkalinity of sea-water using a glass electrode. *Ind.Eng.Chem.Anal.* 18, 767-773.
- BABENERD B., GERLACH S.A. (1987): Bathymetry and sediments of Kieler Bucht. In: RUMOHR J., WALGER E., ZEITZSCHEL B. (eds.): *Seawater-sediment interactions in coastal waters. Lecture Notes on Coastal and Estuarine Studies* 13, Springer, Berlin, pp. 16-31.
- BALISTRIERI L.S., MURRAY J.W. (1986): The surface chemistry of sediments from the Panama Basin: the influence of Mn oxides on metal adsorption. *Geochim.Cosmochim.Acta* 46, 2235-2243.
- BALZER W. (1982): On the distribution of iron and manganese at the sediment/water interface: thermodynamic versus kinetic control. *Geochim.Cosmochim.Acta* 46, 1153-1161.
- BALZER W. (1984): Organic matter degradation and biogenetic element cycling in a nearshore sediment (Kiel Bight). *Limnol. Oceanogr.* 29, 1231-1246.
- BALZER W. (1986): Forms of phosphorus and its accumulation in coastal sediments of Kiel Bight. *Ophelia* 26, 19-35.
- BALZER W. (1989): Chemische Reaktionen und Transportprozesse in oberflächennahen Sedimenten borealer und polarer Meeresgebiete. Unveröff. Habil.-Schr., Univ.Kiel, 312 pp.
- BALZER W., ERLLENKEUSER H., HARTMANN M., MÜLLER P.J., POLLEHNE F. (1987): Diagenesis and exchange processes at the benthic boundary. In: RUMOHR J., WALGER E., ZEITZSCHEL B. (eds.): *Seawater-sediment interactions in coastal waters. Lecture Notes on Coastal and Estuarine Studies* 13, Springer, Berlin, pp. 111-161.
- BALZER W., POLLEHNE F., ERLLENKEUSER H. (1986): Cycling of organic carbon in a coastal marine system. In: P. G. SLY (ed.): *Sediment and Water Interactions*. Springer, New York, pp. 323-328.
- BENDER M.L., HEGGIE D.T. (1984): Fate of organic carbon reaching the sea floor: a status report. *Geochim.Cosmochim.Acta* 48, 977-986.
- BERNER R.A. (1971): *Principles of chemical sedimentology*. McGraw-Hill, New York, 240 pp.
- BERNER R.A. (1974): Kinetic models for the early diagenesis of nitrogen, sulfur, phosphorus, and silicon in anoxic marine sediments. In: GOLDBERG E.D. (ed.): *The Sea Vol. 5*, Wiley, New York, pp. 427-450.
- BERNER R.A. (1980): *Early diagenesis, a theoretical approach*. Princeton Univers. Press, 241 pp.
- BERNER R.A. (1981): A new geochemical classification of sedimentary environments. *J.Sedim.Petrol.* 51, 359-365.
- BLOOM N.S., CRECELIUS E.A. (1987): Distribution of silver, mercury, lead, copper and cadmium in central Pudget Sound sediments. *Mar.Chem.* 21, 377-390.
- v.BODUNGEN B. (1986): Annual Cycles of nutrients in a shallow inshore area, Kiel Bight.- Variability and trends. *Ophelia* 26, 91-107.
- BOURG A.C.M. (1988): Metals in aquatic and terrestrial systems: Sorption, speciation, and mobilisation. In: SALOMONS W., FÖRSTNER U. (eds.), *Chemistry and Biology of Solid Waste*. Springer, Berlin, pp. 3-33.

- BROECKER W.S., PENG T.-H. (1982): Tracers in the sea. Eldigio Press, Palisades, New York, 690 pp.
- BRÜGMANN L. (1981): Heavy metals in the Baltic Sea. *Mar.Poll.Bull.* **12**, 214-218.
- BRULAND K.W. (1983): Trace elements in sea-water. In: Riley J.P., Chester R. (eds.): *Chemical Oceanography* Vol. 8, Academic Press, London, pp. 157-221.
- BRULAND K.W., BERTINE K., KOIDE M., GOLDBERG E. (1974): History of metal pollution in southern California coastal zone. *Environ.Sci.Technol.* **8**, 425-528.
- BRUMSACK H.-J. (1988): Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geol.Rundsch.* **78**, 851-882.
- BUCKLEY D.E., CRANSTON R. E. (1988): Early diagenesis in deep sea turbidites: The imprint of paleo-oxidation zones. *Geochim.Cosmochim.Acta* **52**, 2925-2939.
- CALVERT S.E., PRICE N.B. (1972): Diffusion and reaction profiles of dissolved manganese in the pore waters of marine sediments. *Eath.Plan.Sci.Let.* **16**, 245-249.
- CAMPBELL P.G.C., LEWIS A.G., CHAPMAN P.M., CROWDER A.A., FLETCHER W.K., IMBER B., LUOMA S.N., STOKES P.M., WINFREY M. (1988): Biologically available metals in sediments. National Research Council Canada, NRCC Report No 27694, 298 pp.
- CANFIELD D.E. (1989 A): Reactive iron in marine sediments. *Geochim.Cosmochim.Acta* **53**, 619-632.
- CANFIELD D.E. (1989 B): Sulfate reduction and oxic respiration in marine sediments: implications for organic carbon preservation in euxinic environments. *Deep-Sea Res.* **36**, 121-138.
- CHESTER R. (1990): *Marine Geochemistry*. Unwin Hyman, London, 698 pp.
- CHRISTENSEN J.P., SMETHIE W.M., DEVOL A.H. (1987): Benthic nutrient regeneration and denitrification on the Washington continental shelf. *Deep-Sea Res.* **34**, 1027-1048.
- CLINE J.T., CAMBERS R.L. (1977): Spatial and temporal distribution of heavy metals in lake sediments near Sleeping Bear Point, Michigan. *J.Sediment.Petrol.* **47**, 716-727.
- DAHMKKE A., SCHULZ H.D., WEBER W. (1986): Mineralstabilitäten und Frühdiagenese in Ostsee-sedimenten. *Meyniana* **38**, 109-124.
- DANIELSSON L.G., MAGNUSSON B., WESTERLUND S. (1979): An improved metal extraction procedure for the determination of metals in sea-water by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomisation. *Anal Chim.Acta* **98**, 47-57.
- DeLANGE G.J. (1986): Early diagenetic reactions in interbedded pelagic and turbiditic sediments in the Nares Abyssal Plain (western North Atlantic): Consequences for the composition of sediment and interstitial water. *Geochim.Cosmochim.Acta* **50**, 2543-2561.
- DEVOL A.H. (1987): Verification of flux measurements made with in situ benthic chambers. *Deep-Sea Res.* **34**, 1007-1026.
- DEVOL A.H., ANDERSON J.J., KUIVILA K., MURRAY J.W. (1984): A model for coupled sulfate reduction and methane oxidation in the sediments of Saanich Inlet. *Geochim.Cosmochim.Acta* **48**, 993-1004.
- DICKE M. (1986): Vertikale Austauschkoefizienten und Porenwasserfluß an der Sediment/Wasser-Grenzfläche. *Diss.Univ.Kiel und Ber.Inst.Meeresk.Kiel* **155**, 164 pp.
- DIETRICH G. (1951): Oberflächenströmungen im Kattegat, im Sund und in der Beltsee. *Deutsche Hydrogr.Zeitschr.* **4**, 129-150.
- DJAFARI D. (1977): Mangan-Eisen-Akkumulate in der Kieler Bucht. *Meyniana* **29**, 1-9.
- DUINKER J.C. (1985): Chemical pollutants in the marine environment, with particular reference to the North Sea. In: NÜRNBERG H.W. (ed.): *Pollutants and their Ecotoxicological Significance*. Wiley, New York, pp. 255-268.
- DYRSSEN D. (1985): Metal complex formation in sulfidic seawater. *Mar.Chem.* **15**, 285-293.

- DYRSSEN D., KREMLING K. (1990): Increasing hydrogen sulfid concentration and trace metal behavior in the anoxic Baltic waters. *Mar.Chem.* **30**, 193-204.
- EDENBORN H.M., SILVERBERG N., MUCCI A., SUNDBY B. (1987): Sulfate reduction in deep coastal marine sediments. *Mar.Chem.* **21**, 329-345.
- EHRHARDT M., WENCK A. (1984): Wind pattern and hydrogen sulphide in shallow waters of the western Baltic Sea, a cause effect relationship? *Meeresforsch.* **30**, 101-110.
- ELDERFIELD H., MCCAFFREY R.J., LUEDTKE N., BENDER M., TRUESDALE V.W. (1981): Chemical diagenesis in Narragansett Bay sediments. *Am.J.Sci.* **281**, 1021-1055.
- EMERSON S., JAHNKE R., HEGGIE D. (1984): Sediment-water exchange in shallow water estuarine sediments. *J.Mar.Res.* **42**, 709-730.
- ERGIN M. (1982): Mineralogisch-sedimentologische und geochemische Untersuchungen an zwei Sedimentkernen aus Schlickgebieten der westlichen Ostsee. *Diss.Univ.Heidelberg* 108 pp.
- ERLENKEUSER H., SUESS E., WILLKOMM H. (1974): Industrialization affects heavy metal and carbon isotope concentrations in recent Baltic Sea sediments. *Geochim.Cosmochim.Acta* **38**, 823-842.
- EVERSBERG, U. (1990): Abbau und Akkumulation von organischer Substanz in den Sedimenten der Kieler Bucht. *Diss.Univ.Kiel und Ber.Inst.Meeresk.Kiel* **193**, 98 pp.
- EXON N.F. (1972): Sedimentation in the outer Flensburg Fjord area (Baltic Sea) since the last glaciation. *Meyniana* **22**, 5-62.
- FERNEX F.E., SPAN D., FLATAU G.N., RENARD D. (1986): Behavior of some metals in surficial sediments of the northwestern Mediterranean continental shelf. In: P. G. SLY (ed.): *Sediment and Water Interactions*. Springer, New York, pp. 353-369.
- FINNEY B.C., HUH C. (1989): High resolution sedimentary records of heavy metals from the Santa Monica and San Pedro Basins, California. *Mar.Poll.Bull.* **20**, 181-187.
- FINNEY B.C., LYLE M.W., HEATH G.R.(1988): Sedimentation at MANOP site H (Eastern Equatorial Pacific) over the past 400.000 years: Climatically induced redox effects on transition metal cycling. *Paleoceanogr.* **3**, 169-189.
- FÖRSTNER U., KERSTEN M. (1988): Assessment of metal mobility in dredged material and in mine waste by pore water chemistry and solid speciation. In: SALOMONS W., FÖRSTNER U. (eds.): *Chemistry and Biology of Solid Waste*. Springer, Berlin, pp. 214-237.
- FÖRSTNER U., WITTMANN G. (1979): *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer, Berlin, 486 pp.
- FRANCOIS R. (1988): A study on the regulation of the concentrations of some trace metals (Rb, Sr, Zn, Pb, Cu, V, Cr, Ni, Mn and Mo) in Saanich Inlet sediments, British Columbia, Canada. *Mar.Geol.* **83**, 285-308.
- FRANKLIN M.L., MORSE J.W. (1983): The interaction of manganese (II) with the surface of calcite in dilute solutions and sea-water. *Mar.Chem.* **12**, 241-254.
- FROELICH P.N., KLINKHAMMER G.P., BENDER M.L., LUEDKE N.A., HEATH G.R., CULL D., DAUPHIN P., HAMMOND D., HARTMAN B., MAYNARD V. (1979): Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim.Acta* **43**, 1075-1090.
- GAILLARD J.-F. JEANDEL C., MICHARD G., NICOLAS E. RENARD D., (1986): Interstitial water chemistry of Villefranche Bay sediments: trace metal diagenesis. *Mar.Chem.* **18**, 233-247.
- GERLACH S.A. (1990): Nitrogen, phosphorus, plankton and oxygen deficiency in the German Bight and in Kiel Bay. *Kieler Meeresforsch. Sonderheft* **7**, pp. 341.
- GERRINGA L.J.A. (1990): Aerobic degradation of organic matter and the mobility of Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe and Mn in marine sediment slurries. *Mar.Chem.* **29**, 355-374.
- GIESKES J.M. (1981): Deep sea drilling interstitial water studies: implications for chemical alteration of the oceanic crust, layers I and II. *SEPM Spec.Publ.* **32**, 149-167.

- GIESKES J.M., ROGERS W.C. (1973): Alkalinity determination in interstitial waters of marine sediments. *J.Sediment.Petrol.* **43**, 272-277.
- GOBEIL C., SILVERBERG N. (1989): Early diagenesis of lead in Laurentian Trough sediments. *Geochim.Cosmochim.Acta* **53**, 1889-1895.
- GOBEIL C., SILVERBERG N., SUNDBY B., COSSA D. (1987): Cadmium diagenesis in Laurentian Trough sediments. *Geochim.Cosmochim.Acta* **51**, 589-596.
- GRAF G. (1989): Die Reaktionen des Benthals auf den saisonalen Partikelfluß und die laterale Advektion, sowie deren Bedeutung für Sauerstoff- und Kohlenstoffbilanzen. *Habil.-Schr. und Ber. SFB 313, Univ.Kiel*, 77 pp.
- GRAF G., SCHULZ R., PEINERT R., MEYER-REIL L.-A. (1983): Benthic response to sedimentation events during autumn to spring at a shallow-water station in the western Kiel Bight. I. Analysis of processes on a community level. *Mar.Biol.* **77**, 235-246.
- v.GRAFENSTEIN U. (1984): Zur Aussagekraft von Oszillationsrippeln: Ereignisbezogene, sedimentologische Untersuchungen in Gebieten mit unterschiedlichen Seegangaspekten in der Nord- und Ostsee.- *Ber. Rep. Geol.-Pal.Inst.Univ.Kiel* **7**, 127 pp.
- GRASSHOFF K., EHRHARD M., KREMLING K. (eds., 1983): *Methods of sea-water analysis*. Verlag Chemie, Weinheim, 419 pp.
- GRIPP K. (1964): *Die Erdgeschichte von Schleswig-Holstein*. Wachholtz, Neumünster 411 pp.
- deGROOT A.J., ZSCHUPPE K.H. (1981): Contribution to the standardization of the methods of analysis for heavy metals in sediments. *Rapp.P.-V.Reun.Cons.Int.Explor.Mer* **181**, 111-122.
- HALLBERG R.O. (1974): Metal distribution along a profile of an intertidal area. *Estuar.Coast.Mar.Sci.* **2**, 153-170.
- HARALDSSON C., WESTERLUND S. (1988): Trace metals in the water columns of the Black Sea and Framvaren Fjord. *Mar.Chem.* **23**, 417-424.
- HARTMANN M. (1964): Zur Geochemie von Mangan und Eisen in der Ostsee. *Meyniana* **14**, 3-20.
- HARTMANN M., NIELSEN H. (1969): $d^{34}\text{S}$ -Werte in rezenten Meeressedimenten und ihre Deutung am Beispiel einiger Sedimentprofile aus der westlichen Ostsee. *Geol.Rundschau* **58**, 621-655.
- HEALY T., WERNER F. (1987): Sediment budget for a semienclosed sea in a near homogeneous lithology, example of Kieler Bucht, western Baltic. *Senckenbergiana Marit.* **19**, 195-222.
- HEGGIE D., LEWIS T. (1984): Cobalt in pore waters of marine sediments. *Nature* **311**, 453-455.
- HOLDREN G.R. (1977): Distribution and behavior of manganese in the interstitial waters of Chesapeake Bay sediments during early diagenesis. *Unveröff.Diss. Johns Hopkins Univ.Baltimore*, 190 pp.
- HOVLAND M., TALBOT M., QVALE H., OLAUSSON S., AASBERG L. (1987): Methane-related carbonate cements in pockmarks of the North Sea. *J.Sediment.Petrol.* **57**, 881-892.
- HOVLAND M., JUDD A.G. (1988): Seabed pockmarks and seepages. Impact on geology, biology and the marine environment. *Graham Trotman, London*, 293 pp.
- IRION, G. (1984): Schwermetallbelastung in Oberflächensedimenten der westlichen Ostsee. *Naturwissenschaften* **71**, 536-538.
- IVERT S. (1990): Bestimmung der Porenwasserzusammensetzung mit Hilfe der Dialysetechnik und frühdiagenetische Prozesse im Sediment der Eckernförder Bucht ("Hausgarten"). *Unveröff.Dipl.-Arbeit Teil 2, GPI Univ.Kiel*, 71 pp.
- JACOBS L., EMERSON S. (1982): Trace metal solubility in an anoxic fjord. *Earth Planet.Sci.Letts.* **60**, 237-252.
- JACOBS L., EMERSON S., HUESTED S.S. (1987): Trace metal geochemistry in the Cariaco Trench. *Deep-Sea Res.* **34**, 965-981.

JAHNKE R.A., EMERSON S.R., REIMERS C.E., SCHUFFERT J., RUTTENBERG K., ARCHER D. (1989): Benthic recycling of biogenic debris in the eastern tropical Atlantic Ocean. *Geochim.Cosmochim. Acta* 53, 2947-2960.

JAKOBSEN R., POSTMA D. (1989): Formation and solid solution behavior of Ca-rhodochrosites in marine muds of Baltic deeps. *Geochim.Cosmochim.Acta* 53, 2639-2648.

JEAN G.E., BANCROFT G.M. (1986): Heavy metal adsorption by sulphide mineral surfaces. *Geochim.Cosmochim.Acta* 50, 1455-1463.

JÖRGENSEN B.B. (1978a): A comparison of methods for the quantification of bacterial sulfate reduction in coastal marine sediments. I. Measurement with radiotracer technique. *Geomicrobiol.J.* 1, 11-27.

JÖRGENSEN B.B. (1978b): A comparison of methods for the quantification of bacterial sulfate reduction in coastal marine sediments. II. Calculation from mathematical models. *Geomicrobiol.J.* 1, 29-47.

JÖRGENSEN B.B., BANG M., BLACKBURN T.H. (1990): Anaerobic mineralization in marine sediments from the Baltic Sea - North Sea transition. *Mar.Ecol.Prog.Ser.* 59, 39-54.

JÖRGENSEN B.B., BAK F. (1991): Pathways and microbiology of thiosulfate transformations and sulfate reduction in a marine sediment (Kattegat, Denmark). *Appl.Environm.Microbiol.* 57, (in Druck).

KÄHLER P. (1990): Stickstofffreisetzung durch Denitrifikation in küstennahen marinen Sedimenten (Ostsee, Kieler Bucht). *Diss.Univ.Kiel und Ber.Inst.Meeresk.Kiel* 199, 89 pp.

KERSTEN M. (1989): Mechanismen und Bilanz der Schwermetallfreisetzung aus einem Süßwasserwatt der Elbe. *Diss. Techn.Univ.Hamburg-Harburg* 129 pp.

KERSTEN M., DICKE M., KRIEWS M., NAUMANN K., SCHMIDT D., SCHULZ M., SCHWIKOWSKI M., STEIGER M. (1988): Distribution and fate of heavy metals in the North Sea. In: SALOMONS W., BAYNE B.L., DUURSMA E.K., FÖRSTNER U. (eds.): *Pollution of the North Sea. An assessment*, Springer, Berlin, pp. 300-347.

KERSTEN M., FÖRSTNER U. (1987): Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy metals - implications for the study of early diagenetic processes. *Mar.Chem.* 22, 299-312.

KHANDRICHE A. (in Vorbereitung): Pockenmarken in der Kieler Bucht. *Diss. Univ. Kiel.*

KHANDRICHE A., WERNER F., ERLLENKEUSER H. (1986): Auswirkungen der Ostwindstürme vom Winter 1978/79 auf die Sedimentation im Schlickbereich der Eckernförder Bucht (Westliche Ostsee). *Meyniana* 38, 125-152.

KITLAR J. (1988): Leistungen verschiedener Benthostiere beim Wasseraustausch an der Grenzfläche zwischen Meer und Meeresboden. *Unveröff. Dipl.-Arbeit Univ.Kiel*, 85 pp.

KLINKHAMMER G.P. (1980): Early diagenesis in sediments from the eastern equatorial Pacific, II. Pore water metal results. *Earth Planet.Sci.Letts.* 49, 81-101.

KLINKHAMMER G.P., HEGGIE D.T., GRAHAM D.W. (1982): Metal diagenesis in oxic marine sediments. *Earth Planet.Sci.Letts.* 62, 211-219.

KLUMP J.V., MARTENS C.S. (1981): Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin-II. Nutrient sediment-water exchange processes. *Geochim.Cosmochim.Acta* 45, 101-121.

KLUMP J.V., MARTENS C.S. (1987): Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin. 5. Sedimentary nitrogen and phosphorus budgets based upon kinetic models, mass balances, and the stoichiometry of nutrient regeneration. *Geochim.Cosmochim.Acta* 51, 1161-1173.

KREMLING K. (1983): The behavior of Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Fe and Mn in anoxic Baltic waters. *Mar.Chem.* 13, 87-108.

KREMLING K., PETERSEN H. (1984): Synoptic survey on dissolved trace metal levels in Baltic surface waters. *Mar.Poll.Bull.* 15, 329-334.

KREMLING K., BRÜGMANN I., JENSEN A. (1987): Trace metals in the Baltic. In: *First periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic Sea area, 1980-1985. Baltic Sea Environment Proceedings*, 17B, Helsinki, pp. 7-34.

- KROM M.D., BERNER R.A. (1981): The diagenesis of phosphorus in a nearshore marine sediment. *Geochim.Cosmochim.Acta* **45**, 207-216.
- KROST P. (1990): Der Einfluß der Grundschleppnetzfisherei auf Nährsalz-Freisetzung aus dem Sediment und Makrofauna der Kieler Bucht (Westl. Ostsee). Diss.Univ.Kiel und Ber.Inst.Meeresk.Kiel **200**, 167 pp.
- KROST P., BERNHARD M., WERNER F., HUKRIEDE W. (1990): Otter-trawl tracks in Kiel Bay (Western Baltic) mapped by side-scan-Sonar. *Meeresforsch.* **32**, 344-353.
- KRUMGALZ B.S. (1989): Unusual grain size effects on trace metals and organic matter in contaminated sediments. *Mar.Poll.Bull.* **20**, 608-611.
- LEBEL J., SILVERBERG N., SUNDBY B. (1982): Gravity core shortening and pore water chemical gradients. *Deep-Sea Res.* **29**, 1365-1372.
- LI Y.-H., GREGORY S. (1974): Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim.Cosmochim.Acta* **38**, 703-714.
- LION L.W., ALTMAN R.S., LECKIE J.O. (1982): Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: evaluation of contributions of Fe-Mn oxide and organic surface coatings. *Environ.Sci.Technol.* **16**, 660-666.
- LORING D.H. (1990): Lithium - a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Mar.Chem.* **29**, 155-168.
- LYONS B.W., FITZGERALD W.F. (1983): Trace metal speciation in nearshore anoxic and suboxic pore waters. In: WONG et al. (eds.): *Trace Metals in Sea Water*, Plenum Press, New York, pp. 621-641.
- LYONS W.B., GAUDETTE H.E., SMITH G.M. (1979): Pore water sampling in anoxic carbonate sediments: Oxidation artifacts. *Nature* **277**, 48-49.
- MARTENS C.S., KLUMP J.V. (1984): Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin 4. An organic carbon budget for sediments dominated by sulfate reduction and methanogenesis. *Geochim.Cosmochim.Acta* **48**, 1987-2004.
- MARTIN J.M., NIREL P., THOMAS A.J. (1987): Sequential extraction techniques: promises and problems. *Mar.Chem.* **22**, 313-343.
- MCBRIDE M.B. (1979): Chemisorption and precipitation of Mn^{2+} at $CaCO_3$ surfaces. *Soil Sci.Soc.Amer.J.* **43**, 693-698.
- MILKERT D. (in Vorbereitung): Wie wirken Stürme auf den Meeresboden der Kieler Bucht ein? Diss. Univ. Kiel.
- MORTIMER C.H.(1941; 1942): The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. 1 and 2; 3 and 4. *J.Ecol.* **29**, 280-329; **30**, 147-201.
- MÜLLER G. (1986): Schadstoffe in Sedimenten - Sedimente als Schadstoffe. *Mitt.Österr.Geol.Ges.* **79**, 107-126.
- MÜLLER G., DOMINIK J., REUTHER R., MALISCH R., SCHULTE E., ACKER L., IRION G. (1980): Sedimentary record of environmental pollution in the western Baltic Sea. *Naturwissenschaften* **67**, 595-600.
- MURRAY J.W. (1975): The interaction of cobalt with hydrous manganese oxide. *Geochim.Cosmochim.Acta* **39**, 635-647.
- MURRAY J.W., DILLARD J.G. (1979): The oxidation of cobalt(II) adsorbed on manganese dioxide. *Geochim.Cosmochim.Acta* **43**, 781-787.
- MURRAY J.W., GRUNDMANIS V., SMETHIE Jr.W.M. (1978): Interstitial water chemistry in the sediments of Saanich inlet. *Geochim.Cosmochim.Acta* **42**, 1011-1026.
- MURRAY J.W., KUIVILA K.M. (1990): Organic matter diagenesis in the northeast Pacific: transition from aerobic red clay to suboxic hemipelagic sediments. *Deep-Sea Res.* **37**, 59-80.
- NOTTHOFF E. (1990): Hydrogeologische und hydrochemische Untersuchungen an Seesedimenten des Lietzensees (Südteil) in Berlin Charlottenburg. Unveröff.Dipl.-Arbeit FU Berlin, 154 pp.

- PEDERSEN T.F. (1985): Early diagenesis of copper and molybdenum in mine tailings and natural sediments in Rupert and Holberg inlets, British Columbia. *Can.J.Earth.Sci.* **22**, 1474-1484.
- PEDERSEN T.F., PRICE N.B. (1985): The geochemistry of manganese carbonate in Panama Basin sediments. *Geochim.Cosmochim.Acta* **46**, 59-68.
- PEDERSEN T.F., VOGEL J.S., SOUTHON J.R. (1986): Copper and manganese in hemipelagic sediments at 21°N East Pacific Rise: diagenetic contrasts. *Geochim.Cosmochim.Acta* **50**, 2019-2032.
- PINGITORE Jr.N.E., EASTMAN M.P., SANDIDGE M., ODEN K., FREIHA B. (1988): The coprecipitation of manganese(II) with calcite: an experimental study. *Mar.Chem.* **25**, 107-120.
- POLLEHNE, F. (1981): Die Sedimentation organischer Substanz, Remineralisation und Nährsalzrückführung in einem marinen Flachwasserökosystem. Diss. Univ. Kiel und Ber. SFB 95, 57, 149 pp.
- POLLEHNE F. (1986): Benthic nutrient regeneration processes in different sediment types of Kiel Bight. *Ophelia* **26**, 359-368.
- POWILLEIT M. (1988): Die Bioturbationsleistung des Priapuliden *Halicryptus spinulosus* in der Kieler Bucht. Unveröff.Dipl.-Arbeit Univ.Kiel.
- POWILLEIT M. (in Vorbereitung): Untersuchungen benthischer Stoffwechselvorgänge mit Hilfe von CO₂. Diss. Univ.Kiel.
- PYZIK A.J., SOMMER S.E. (1981): Sedimentary iron monosulfides: kinetics and mechanism of formation. *Geochim.Cosmochim.Acta* **45**, 687-698.
- RAPIN F., TESSIER A., CAMPBELL P.G.C., CARIGNAN R. (1986): Potential artefacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. *Environ.Sci.Technol.* **20**, 836-840.
- REIMERS T. AND KÖLMEL R. (1976): Beiträge des Sediments zum Stoffumsatz in der Kieler Bucht. I. Salzgehaltsschwankungen im oberflächennahen Porenwasser und der Austausch zwischen Interstitial und Bodenwasser. *Kieler Meeresforsch.* **3**, 96-104.
- RIDGWAY I.M., PRICE N.B. (1987): Geochemical associations and post-depositional mobility of heavy metals in coastal sediments: Loch Etive, Scotland. *Mar.Chem.* **21**, 229-248.
- ROHDE H., SÖDERLUND R., EKSTED J. (1980): Deposition of airborne pollutants in the Baltic. *Ambio* **9**, 168-175.
- ROSENFELD J.K. (1979): Ammonium adsorption in nearshore anoxic sediments. *Limnol.Oceanogr.* **24**, 356-364.
- RULE J.H. (1986): Assessment of trace element geochemistry of Hampton Roads Harbor and lower Chesapeake Bay area sediments. *Environ.Geol.Water.Sci.* **8**, 209-219.
- RUMOHR H. (1986): Historische Indizien für Eutrophierungserscheinungen (1875-1939) in der Kieler Bucht (westliche Ostsee). *Meeresforsch.* **31**, 115-123.
- RUMOHR H. (1990): Photographic evidence of changes in the sediment. *Ambio*, special report 7, 11-12.
- RUMOHR J., WALGER E., ZEITZSCHEL B. (eds.) (1987): Seawater-sediment interactions in coastal waters, Lecture Notes on Coastal and Estuarine Studies **13**, Springer, Berlin, 338 pp.
- RUTGERS VAN DER LOEFF M.M. (1990): Oxygen in pore waters of deep-sea sediments. *Phil.Trans.R.Soc.Lond.* **331**, 69-84.
- SALOMONS W., FÖRSTNER U. (1984): Metals in the hydrocycle. Springer, Berlin, 349 pp.
- SANTSCHI P., HÖHENER P., BENOIT G., BUCHHOLTZ-TEN BRINK, M. (1990): Chemical processes at the sediment-water interface. *Mar.Chem.* **30**, 269-315.
- SAWLAN J.J., MURRAY J.W. (1983): Trace metal remobilisation in the interstitial waters of red clay and hemipelagic marine sediments. *Earth Planet.Sci.Letts.* **64**, 213-230.
- SCHINDLER P.W. (1981): Surface complexes at oxide/water interfaces. In: ANDERSON M.A., RUBIN A.J. (eds.): Adsorption of Inorganics at the Solid/Liquid Interface. Ann Arbor Sci., Ann Arbor, pp. 1-49.

- SCHNEIDER B. (1987): Source characterization for atmospheric trace metals over Kiel Bight. *Atmospheric Environment* **21**, 1275-1285.
- SCHOER J., NAGEL U., EGGERSGLUESS D., FÖRSTNER U. (1982): Metal contents in sediments from the Elbe, Weser, Ems Estuaries and from the German Bight (southeastern North Sea): Grain size effects. *Mitt.Geol-Paläont.Inst.Univ.Hamburg, SCOPE/UNEP, Special Volume* **52**, 687-702.
- SCHWEDHELM E., IRION G. (1985): Schwermetalle und Nährelemente in den Sedimenten der deutschen Nordseewatten. *Cour.Forsch.-Inst.Senckenberg* **73**, 119 pp.
- SEIBOLD E., EXON N., HARTMANN M., KÖGLER F.C., KRUMM H., LUTZE G.F., NEWTON R.S., WERNER F. (1971): Marine geology of Kiel Bight.- In: G. MÜLLER (ed.): *Sedimentology of parts of Central Europe.- Guidebook*, 8 th Internat. Sed. Congr., Heidelberg, pp. 209-235.
- SHAW T.J., GIESKES J.M., JAHNKE R.A. (1990): Early diagenesis in different depositional environments: The response of transition metals in pore water. *Geochim.Cosmochim.Acta* **54**, 1233-1246.
- SKEI J.M., LORING D.H., RANTALA R.T.T. (1988): Partitioning and enrichment of trace metals in a sediment core from Framvaren, South Norway. *Mar.Chem.* **23**, 269-281.
- SMETACEK V., V.BODUNGEN B., BÖLTER M., V.BRÖCKEL K., DAWSON R., KNOPPERS B., LIEBEZEIT G., MARTENS P., PEINERT R., POLLEHNE F., STEGMAN P., WOLTER K., ZEITZSCHEL B. (1987): The Pelagic system. In: RUMOHR J., WALGER E., ZEITZSCHEL B. (eds.): *Seawater-sediment interactions in coastal waters. Lecture Notes on Coastal and Estuarine Studies* **13**, Springer, Berlin, pp. 32-68.
- SMETACEK V., V.BODUNGEN B., V.BRÖCKEL K., ZEITZSCHEL B. (1976): The plankton-tower. II. Release of nutrients from sediments due to changes in the density of bottom water. *Mar.Biol.* **34**, 373-378.
- SMETACEK V., V.BODUNGEN B., KNOPPERS B., PEINERT R., POLLEHNE F., STEGMAN P., ZEITZSCHEL B. (1984): Seasonal stages characterizing the annual cycle of an inshore pelagic system. *Rapp.P.-v.Reun.Cons.Int.Explor.Mer* **183**, 126-135.
- STERR H.M. (1988): Das Ostseelitoral von Flensburg bis Fehmarnsund: Formungs- und Entwicklungsdynamik einer Küstenlandschaft. Unveröff. Habil.-Schr. Univ.Kiel, 465 pp.
- STOFFERS P., SUMMERHAYES C., FÖRSTNER U., PATCHINEELAM S.R. (1977): Copper and other heavy metal contamination in sediments from the New Bedford Harbour, Mass.: A preliminary note. *Environ.Sci.Technol.* **11**, 819-821.
- STUMM W., MORGAN J.J. (1981): *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters.* Wiley, New York 780 pp.
- SUESS E. (1979): Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter. *Geochim.Cosmochim.Acta* **43**, 339-352.
- SUGAI S.F. (1987): Temporal changes in the sediment geochemistry of two southeast Alaskan fjords. *Deep-Sea Res.* **34**, 913-925.
- SUNDBY B., ANDERSON L.G., HALL P.O.J., IVERFELDT A., RUTGERS VAN DER LOEFF M.M., WESTERLUND S.F.G. (1986): The effect of oxygen on release and uptake of cobalt, manganese, iron and phosphate at the sediment-water interface. *Geochim.Cosmochim.Acta* **50**, 1281-1288.
- SUNDBY B., SILVERBERG N. (1985): Manganese fluxes in the benthic boundary layer. *Limnol.Oceanogr.* **30**, 372-381.
- SUNDBY B., SILVERBERG N., CHESSELET R. (1981): Pathways of manganese in an open estuarine system. *Geochim.Cosmochim.Acta* **45**, 293-307.
- SWEERTS J.P., RUDD J.W., KELLY C.A. (1986): Metabolic activities in flocculent surface sediments and underlying sandy littoral sediments. *Limnol.Oceanogr.* **31**, 330-338.
- SZEFER P., SKWARZEC B. (1988): Distribution and possible sources of some elements in the sediment cores of the southern Baltic. *Mar.Chem.* **23**, 109-129.
- THOMSON J., HIGGS N.C., JARVIS I., HYDES D.J., COLLEY S., WILSON T.R.S. (1986): The behavior of manganese in Atlantic carbonate sediments. *Geochim.Cosmochim.Acta* **50**, 1807-1817.

TOTH D.J., LERMAN A. (1977): Organic matter reactivity and sedimentation rates in the ocean. *Am.J.Sci.* **277**, 465-485.

ULLMAN W.J., ALLER R.C. (1982): Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. *Limnol.Oceanogr.* **27**, 552-556.

WALLMANN K. (1990): Die Frühdiagenese und ihr Einfluß auf die Mobilität der Spurenelemente As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb und Zn in Sediment und Schwebstoffsuspensionen. Diss. Techn. Univ. Hamburg-Harburg, GKSS 90/E/44, 195 pp.

WEFER G., WEBER W. (1987): Abbildung von Sauerstoffmangel und Nährstoffsituation im Sediment. Abschlußbericht zum Umweltbundesamtprojekt "Wasser 102 04 215", Teilvorhaben 10, 64 pp.

WEIGELT M. (1987): Auswirkungen von Sauerstoffmangel auf die Bodenfauna der Kieler Bucht. Forschungsbericht Umweltbundesamt und Ber.Inst.Meereskunde Kiel **176**, 299 pp.

WEIGELT M., RUMOHR H. (1986): Effects of wide range oxygen depletion on benthic fauna and demersal fish in Kiel Bay 1981 - 1983. *Meeresforsch.* **31**, 124-136.

WERNER F., HOFFMANN G., BERNHARD M., MILKERT D., VIKGREN K. (1990): Sedimentologische Auswirkungen der Grundfischerei in der Kieler Bucht (Westliche Ostsee). *Meyniana* **42**, 123-151.

WERNER F., MCLEAN S., v.GRAFENSTEIN U., ERLÉNKEUSER H., SARNTHEIN M., SCHAUER U., UNSÖLD G., WALGER E., WITTSTOCK R. (1987): Sedimentary records of benthic processes. In: RUMOHR J., WALGER E., ZEITZSCHEL B. (eds.): *Seawater-Sediment Interactions in Coastal Waters. Lecture Notes on Coastal and Estuarine Studies* **13**, Springer, Berlin, pp. 162-262.

WESTERLUND S.F.G., ANDERSON L.G., HALL P.O.J., IVERFELDT A., RUTGERS VAN DER LOEFF M.M., SUNDBY B. (1986): Benthic fluxes of cadmium, copper, nickel, zinc and lead in the coastal environment. *Geochim.Cosmochim.Acta* **50**, 1289-1296.

WHITFIELD M., TURNER D.R. (1987): The role of particles in regulating the composition of seawater. In: STUMM W. (ed.): *Aquatic Surface Chemistry*. Wiley, New York, pp. 457-493.

WHITICAR M.J. (1978): Relationships of interstitial gases and fluids during early diagenesis in some marine sediments. Diss. Univ. Kiel und Ber. SFB 95, **35**, 152 pp.

WHITICAR M.J., FABER E. (1986): Methane oxidation in sediment and water column environments - isotopic evidence. In: LEYTHAEUSER D., RULLKÖTTER J. (eds.): *Advances in Organic Geochemistry* (1985). *Org.Geochem.* **10**, 759-768.

WINN K., AVERDIECK F.-R., WERNER F. (1982): Spät- und postglaziale Entwicklung des Vejsnaes-Gebietes (Westliche Ostsee). *Meyniana* **34**, 1-28.

WINN K., WERNER F., ERLÉNKEUSER H. (1988): Hydrography of the Kiel Bay, Western Baltic, during the Littorina Transgression. *Meyniana* **40**, 31-46.

WOLLAST R., GARRELS R.M. (1971): Diffusion coefficient of silica in seawater. *Nat.Phys.Sci.* **229**, 94.

Anhang:

Anhang, Tab. 1: Liste der Stationen und Porenwasserabtrennungsmethoden.

Innere Eckernförder Bucht 25 m, Schlick; 54°28.56'N 9°55.28'E:

12443	25.11.88	Presse, N ₂ -Kasten	13126	3.11.88	Presse, N ₂ -Kasten 54°29.43'N 9°56.61'E
-------	----------	--------------------------------	-------	---------	---

Mittlere Eckernförder Bucht 25 m, Schlick; 54°30.45'N 9°59.52'E :

13902	6.9.89	Presse, N ₂ -Kasten	13903	17.5.90	Zentrifuge, Cleanbench
12472	6.2.90	Zentrifuge, Cleanbench			

Bokniseck 28 m, Schlick; 54°32.05'N 10°03.03'E:

13121	24.10.89	Presse, N ₂ -Kasten	12460	15.6.90	N ₂ -Kasten; Bindungsformen
12451	19.1.89	Presse, N ₂ -Kasten	12477	15.9.90	Zentrifuge, Cleanbench
12457	27.4.89	Presse			

Dorschmulde 21 m, Schlick; 54°36.85'N 10°19.46'E:

12448	17.1.89	Presse, N ₂ -Kasten	12468 A	6.2.1990	Zentrifuge, Cleanbench
12456	20.3.89	Presse, N ₂ -Kasten	12468 B	7.2.1990	Zentrifuge, N ₂ -Kasten
12464	7.8.89	Zentrifuge (54°37.3'N 10°18.8'E)	12475	16.8.1990	Zentrifuge, Cleanbench

Nördliches Schlickgebiet 24.9 m, Schlick; 54°46.25'N 10°10.38'E:

16749	24.8.90	keine Porenwasserbeprobung
-------	---------	----------------------------

Pockenmarke, Schlick, 24°28.548'N 10°0.310'E

13094	17.5.90	Zentrifuge, Cleanbench
-------	---------	------------------------

Flensburger Förde 17 m, Schlick; 54°49.45'N 9°28.14'E:

16748	24.8.90	keine Porenwasserbeprobung
-------	---------	----------------------------

Bokniseck 24 m, Sandschlick; 54°32.05'N 10°02.32'E:

12445	19.12.88	Presse, N ₂ -Kasten	12462	28.6.89	Presse
12446	20.12.88	Presse, N ₂ -Kasten	12471	21.2.90	Zentrifuge, Cleanbench
12454	26.1.89	Presse, N ₂ -Kasten	12473	28.5.90	Zentrifuge, Cleanbench
12459	15.6.89	N ₂ -Kasten; Bindungsformen			

Vejsnäsrinne 28 m, Sandschlick; 54°40.21'N 10°37.11'E

16735	23.2.90	keine Porenwasserbeprobung
-------	---------	----------------------------

Bokniseck 20 m, Schlicksand; 54°32.07'N 10°02.30'E :

12452	24.1.89	"Salzstreuer"-Zentrif., N ₂ -Kasten	12461	28.6.89	"Salzstreuer"-Zentrifuge
12458	15.6.89	N ₂ -Kasten; Bindungsformen	12463	6.8.89	"Salzstreuer"-Zentrifuge
12470 A,B	21.2.90	"Salzstreuer"-Zentrif., Cleanbench	12474	28.5.90	"Salzstreuer"-Zentrifuge, Cleanbench
12470 C,D	21.2.90	"Salzstreuer"-Zentrif., N ₂ -Kasten	12478	15.9.90	"Salzstreuer"-Zentrifuge, Cleanbench

Bokniseck 17 m, Schlicksand; 54°32.11'N 10°02.38'E:

12467	28.5.90	"Salzstreuer"-Zentrifuge, N ₂ -Kasten
-------	---------	--

Dorschmulde 19 m, Schlicksand; 54°36.93'N 10°23.09'E:

12449	17.1.89	"Salzstreuer"-Zentrifuge, N ₂ -Kasten
-------	---------	--

Mittelgrund 8 m, Sand; 54°30.40'N 10°03.60'E:

12453	25.1.89	keine Porenwasserbeprobung
-------	---------	----------------------------

Anlage, Tab. 2: Meßwerte der festen Sedimentphase

Tiefe CaCO_3 Al Fe Mn Co Ni Cd Cu Pb Zn Ca Mn/Fe Co/Fe Ni/Fe Cd/Fe Cu/Fe Pb/Fe Zn/Fe Poro- pH pH
[cm] [— % —] [— g/kg —] [— 10⁶ —] ppm [ppm / ppm * 10³] [10⁶] [ppm / ppm * 10³] sinät Sed. P.W.

Kernnr.: 12443; Innere Eckernförder Bucht 25 m, Schlick

0.5-1	51.3	28.4	674	10.2	31.3	0.66	26.1	36.1	135	56.4	23.7	0.36	1.10	2.31	0.92	1.27	4.8	0.85
1-2	53.5	26.3	390	10.6	32.4	0.72	30.3	41.9	156	35.5	14.8	0.40	1.23	2.74	1.15	1.59	5.9	0.85
2-3			359	12.2	36.0	0.79	33.4		198									0.87
3-4	55.9	31.8	374	11.1	34.3	0.67	27.0	38.6	143	60.8	11.8	0.35	1.08	2.11	0.85	1.21	4.5	0.81
4-5	52.3	25.9	363	9.1	32.9	0.56	24.4	28.8	102		14.0	0.35	1.27	2.16	0.94	1.11	4.0	0.78
5-7	49.0	25.9	358	9.3	31.4	0.50	22.0	25.6	94		13.9	0.36	1.21	1.93	0.85	0.99	3.6	0.76
7-9	46.7	25.2	384	8.6	31.2	0.54	22.0	28.1	100		15.2	0.34	1.24	2.14	0.87	1.11	4.0	0.84
9-11	50.9	29.0	440	10.0	35.7	1.19	32.7	52.5	164	56.2	15.2	0.35	1.23	4.11	1.13	1.81	5.7	0.83
11-13	55.3	28.5	406	9.6	35.6	1.38	35.7	56.9	210	52.0	14.3	0.34	1.25	4.84	1.25	1.99	7.4	0.82
13-16	53.3	28.1	387	9.6	34.8	1.37	34.7	54.2	206	46.7	13.8	0.34	1.24	4.87	1.23	1.93	7.3	0.84
16-19	50.3	29.5	406	9.6	33.5	1.22	32.6	57.7	202	34.9	13.7	0.32	1.13	4.13	1.10	1.95	6.8	0.86

Kernnr.: 13126; Innere Eckernförder Bucht 25 m, Schlick

0-0.5	43.7	22.0	383	7.9	27.4	0.57	20.5	37.8	102	44.7	17.4	0.36	1.25	2.60	0.93	1.72	4.7	
0.5-1	43.6	21.8	357	9.1	27.3	0.64	22.8	36.5	123	40.6	16.4	0.42	1.25	2.93	1.04	1.67	5.7	
1-2	45.0	23.2	345	9.5	30.9	0.69	23.7	41.6	143	33.3	14.9	0.41	1.33	2.98	1.02	1.79	6.2	
2-3	48.9	27.1	347	10.0	32.1	0.75	26.5	49.0	155	30.3	12.8	0.37	1.18	2.78	0.98	1.81	5.7	
3-4	46.5	24.0	339	10.0	30.8	0.78	25.0	45.8	160	28.5	14.1	0.42	1.28	3.24	1.04	1.91	6.7	
4-5	51.2	26.3	369	10.9	33.1	1.19	30.7	56.0	214	24.6	14.0	0.41	1.26	4.51	1.17	2.13	8.2	
5-7	48.3	25.4	358	11.0	33.3	1.35	32.3	57.4	242	39.6	14.1	0.43	1.31	5.30	1.27	2.26	9.5	
7-9	46.9	24.5	370	10.6	31.0	0.93	24.1	43.6	194	57.8	15.1	0.43	1.27	3.81	0.98	1.78	8.0	
9-11	55.2	29.3	446	12.1	37.4	1.20	30.4	55.2	211	63.2	15.3	0.41	1.28	4.11	1.04	1.89	7.2	
11-13	47.8	25.8	358	10.2	31.0	0.87	24.5	50.4	196	51.4	13.9	0.40	1.20	3.36	0.95	1.95	7.6	
13-15	56.2	27.8	370	12.0	37.8	0.98	31.0	60.9	235	33.6	13.3	0.43	1.36	3.52	1.11	2.19	8.5	
15-17	56.5	28.7	382	12.3	38.1	0.95	30.5	60.9	240	32.6	13.3	0.43	1.33	3.30	1.06	2.12	8.4	
20-22	51.6	30.0	395	10.1	29.8	0.95	33.6	69.7		33.6	13.2	0.34	0.99	3.17	1.12	2.33		
25-27	68.0	27.7	331	9.5	29.6	1.21	36.0	66.4		26.0	12.0	0.34	1.07	4.37	1.30	2.39		

Kernnr.: 13902; Mittlere Eckernförder Bucht 25 m, Schlick

0-0.5	2.5		55.2	29.6	457	12.3	42.2	0.94	43.7	46.9	199	23.7	15.4	0.42	1.42	3.16	1.47	1.58	6.7	7.29	7.49
0.5-1	1.8		56.7	28.9	399	11.2	40.7	0.92	44.5	49.2	205	20.7	13.8	0.39	1.41	3.18	1.54	1.70	7.1	7.25	
1-2	0.7		55.9	30.7	362	11.5	46.3	1.03	50.2	62.1	218	13.6	11.8	0.38	1.51	3.35	1.64	2.03	7.1	7.21	7.46
2-3	1.3	4.56	57.6	31.3	366	12.1	46.2	1.11	48.0	56.1	216	13.1	11.7	0.39	1.48	3.54	1.53	1.79	6.9	7.18	7.55
3-4	1.9	4.48	55.5	29.7	371	11.9	44.6	0.95	54.3	47.9	224	18.0	12.5	0.40	1.51	3.19	1.83	1.62	7.6	7.16	7.52
4-5	5.1	4.26	56.3	28.5	363	11.9	42.3	1.10	43.2	52.6	198	31.0	12.8	0.42	1.48	3.85	1.51	1.85	6.9	7.15	7.49
5-7	5.8	4.13	53.8	28.8	387	11.4	39.2	1.27	35.5	57.7	207	37.9	13.5	0.40	1.36	4.43	1.23	2.00	7.2	7.14	7.48
7-9	6.6	4.62	54.5	32.4	421	12.1	43.9	1.47	37.4	68.0	252	39.5	13.0	0.37	1.36	4.52	1.15	2.10	7.8	7.16	7.51
9-11		4.31	55.2	28.8	397	10.6	36.9	0.97	31.8	56.1	193	50.2	13.8	0.37	1.28	3.36	1.10	1.95	6.7	7.17	7.51
11-13		4.60	55.1	29.8	505	11.3	40.8	0.89	34.4	60.4	202	47.8	17.0	0.38	1.37	3.00	1.16	2.03	6.8	7.18	
13-17	5.2	4.88	53.7	30.5	426	11.7	41.3	0.92	36.2	67.3	195	34.8	14.0	0.38	1.36	3.03	1.19	2.21	6.4	7.20	7.53
17-19			53.7	30.3	470	10.4	35.4	0.91	31.5	53.5	180	30.7	15.5	0.34	1.17	3.01	1.04	1.77	5.9	7.22	7.48
20-25	2.9	4.83	55.2	32.9	421	12.2	40.5	1.01	35.8	65.1	159	21.9	12.8	0.37	1.23	3.07	1.09	1.98	4.9	7.16	
25-30	2.0	4.83	56.7	34.7	441	11.3	39.0	0.82	31.3	53.3	134	15.8	12.7	0.33	1.12	2.38	0.90	1.54	3.9	7.16	7.62
30-35	4.4	3.70	50.6	27.7	468	9.8	33.8	0.38	24.4	31.8	86	25.7	16.9	0.36	1.22	1.36	0.88	1.15	3.1	7.16	7.54
35-40	3.9	4.47	53.1	31.3	495	11.1	37.8	0.38	26.6	33.8	89	10.8	15.8	0.36	1.21	1.22	0.85	1.08	2.9		
40-45			50.5	26.2	431	8.7	32.9	0.28	30.7	26.9	85	22.8	16.5	0.33	1.25	1.08	1.17	1.03	3.3	7.16	7.65
45-50	1.6	5.03	59.2	32.2	436	10.3	38.2	0.33	24.4	28.7	75	8.8	13.6	0.32	1.19	1.01	0.76	0.89	2.3		
50-55		4.50	54.3	31.5	529	10.2	38.9	0.29	24.0	28.9	69	14.0	16.8	0.32	1.23	0.91	0.76	0.92	2.2	7.14	7.54
55-60	0.4	4.64	47.8	27.5	398	9.3	35.7	0.26	22.6	26.4	72	8.3	14.5	0.34	1.30	0.95	0.82	0.96	2.6		
60-65		4.21	52.2	30.4	465	9.9	37.5	0.30	23.1	25.1	76	8.6	15.3	0.33	1.23	0.98	0.76	0.83	2.5	7.09	7.68
65-70	0.2	4.45	51.1	29.6	599	9.9	37.8	0.27	21.0	23.1	73	33.6	20.2	0.33	1.28	0.93	0.71	0.78	2.5	7.01	7.40
70-75			36.9	22.2	314	6.8	28.1	0.22	15.9	17.6	53	4.9	14.1	0.31	1.26	0.98	0.72	0.79	2.4		

Kernnr.: 13121; Boknissee 28 m, Schlick

0-0.5	28.0	388	11.1	30.2	1.20	38.7	61.3	232	13.9	0.40	1.08	4.27	1.38	2.19	8.3					
0.5-1	29.3	333	10.8	32.3	1.12	34.3	58.2	173	11.4	0.37	1.10	3.83	1.17	1.99	5.9					
1-2	27.5	269	10.2	30.2	1.14	32.6	54.1	180	9.8	0.37	1.10	4.15	1.18	1.97	6.6					
3-4	30.2	354	12.6	38.1	1.48	41.1	60.2	245	11.7	0.42	1.26	4.89	1.36	1.99	8.1					
4-5	28.0	382	13.0	37.3	1.36	39.0	69.0	239	13.7	0.46	1.33	4.87	1.39	2.46	8.6					
8-10	26.8	428	11.7	31.6	1.08	32.0	67.7	202	16.0	0.44	1.18	4.02	1.20	2.53	7.6					
10-12	28.1	404	13.6		0.98	33.5	63.9	188	14.4	0.48		3.49	1.19	2.27	6.7					
12-14	26.9	547	12.2	35.4	1.18	33.8	67.1	230	20.4	0.45	1.32	4.40	1.26	2.49	8.6					
14-16	28.3	724	13.9	36.9	1.35	34.6	65.2	251	25.6	0.49	1.31	4.78	1.22	2.31	8.9					
16-17	25.4	553	14.0	37.4	0.66	33.1	82.2	200	21.8	0.55	1.47	2.59	1.30	3.24	7.9					

Anlage, Tab. 2: Meßwerte der festen Sedimentphase

Tiefe [cm]	CaCO ₃ [--- % ---]	Al [--- g/kg ---]	Fe	Mn	Co	Ni	Cd	Cu	Pb	Zn	Ca	Mn/Fe	Co/Fe	Ni/Fe	Cd/Fe	Cu/Fe	Pb/Fe	Zn/Fe	Porosität	pH Sed.	pH P.W.
							ppm					[ppm / ppm * 10 ³]	[ppm / ppm * 10 ³]	[ppm / ppm * 10 ³]	[10 ⁶]	[ppm / ppm * 10 ³]	[ppm / ppm * 10 ³]	[ppm / ppm * 10 ³]			
20-22			28.0	1043	13.9	36.7	0.49	28.7	64.8	165		37.3	0.50	1.31	1.73	1.03	2.31	5.9			
25-27			31.0	829	11.6	42.1	0.50	23.7	45.4	110		26.7	0.37	1.36	1.61	0.76	1.47	3.6			
30-32			27.4	538	10.1	31.0	0.28	19.8	32.2	89		19.7	0.37	1.13	1.03	0.72	1.18	3.3			
35-37			28.0	554	10.6	33.5	0.35	22.7	32.8	96		19.8	0.38	1.20	1.24	0.81	1.17	3.4			
40-42			23.0	472	9.3	28.1	0.18	16.0	15.7	66		20.5	0.40	1.22	0.79	0.70	0.68	2.9			
45-47			25.8	546	10.5	27.9	0.22	17.7	23.9	72		21.2	0.41	1.08	0.85	0.69	0.92	2.8			
50-52			29.1	520	11.7	35.7	0.27	21.2	23.1	79		17.9	0.40	1.23	0.92	0.73	0.80	2.7			
55-57			27.4	507	9.6	30.5	0.28	17.6	19.7	70		18.5	0.35	1.11	1.01	0.64	0.72	2.6			
60-62			26.9	669	11.7	33.4	0.23	19.7	24.3	76		24.9	0.44	1.24	0.85	0.73	0.90	2.9			
65-67			27.3	757	12.1	33.7	0.24	18.8	25.4	82		27.7	0.44	1.24	0.88	0.69	0.93	3.0			

Kernnr.: 12451; Bokalseck 28 m, Schlick

0.5-1	0.3	53.6	30.7	404	11.9	36.8	1.53	43.5	77.6	256	6.2	13.2	0.39	1.20	4.97	1.42	2.53	8.3			B.W.: 7.84
1-2	0.1	4.81	59.6	32.1	375	12.2	38.7	1.23	45.7	74.8	269	6.3	11.7	0.38	1.21	3.84	1.42	2.33	8.4		7.23
2-3	0.1	4.26	54.3	30.8	378	11.9	38.5	1.41	42.7	70.3	253	8.8	12.3	0.39	1.25	4.58	1.38	2.28	8.2		7.25 7.55
3-5	0.9	4.12	47.7	26.1	358	9.9	30.6	1.02	33.5	67.9	209	14.2	13.8	0.38	1.18	3.93	1.28	2.61	8.0		7.25 7.59
5-7	0.5	4.58	54.0	33.0	490	11.9	34.4	1.18	40.0	83.3	268	12.4	14.8	0.36	1.04	3.56	1.21	2.52	8.1		7.16 7.56
7-10	0.7	4.98	51.7	32.5	560	12.1	34.1	0.99	37.7	79.2	256	15.4	17.3	0.37	1.05	3.05	1.16	2.44	7.9		7.13 7.57
10-13	0.4	4.99	53.3	31.7	511	12.2	35.4	1.01	38.6	80.1	254	11.1	16.2	0.39	1.12	3.19	1.22	2.53	8.0		7.15 7.52
15-20	0.2		56.9	31.7	482	11.7	35.2	0.76	33.3	82.9	197	8.7	15.2	0.37	1.11	2.39	1.05	2.61	6.2		7.18 7.65
25-30	0.1	4.46	46.4	30.6	579	10.7	31.4	0.47	25.9	36.3	108	8.0	19.0	0.35	1.03	1.53	0.85	1.19	3.5		7.19 7.69
35-40	0.2	4.08	50.4	28.7	662	10.2	43.9	0.32	22.8	31.8	67	7.6	23.1	0.36	1.53	1.10	0.79	1.11	2.3		7.68
50-55		4.10	50.2	28.0	554	10.2	34.0	0.27	21.3	26.7	65	7.7	19.8	0.36	1.21	0.96	0.76	0.95	2.3		7.81

Kernnr.: 16749; nördliches Schlickgebiet, Schlick

0-0.5		39.7	37.8	1196	9.9	29.0	0.74	30.3	73.5	195	9.5	31.7	0.26	0.77	1.95	0.80	1.95	5.2			
0.5-1		56.4	35.0	412	11.5	34.5	0.96	32.5	80.2	240	8.5	11.8	0.33	0.99	2.74	0.93	2.29	6.9			
2-3		43.8	35.6	420	10.6	33.7	0.98	35.5	78.1	246	8.6	11.8	0.30	0.94	2.76	1.00	2.19	6.9			
3-5		48.2	34.7	438	10.2	31.2	1.00	33.6	80.9	228	9.5	12.6	0.29	0.90	2.89	0.97	2.33	6.6			
20-21		43.7	30.3	772	9.7	29.0	0.28	22.5	41.3	115	6.4	25.5	0.32	0.96	0.94	0.74	1.37	3.8			
25-26		66.9	44.0	831	8.9	25.6	0.32	20.5	29.4	85	10.4	18.9	0.20	0.58	0.73	0.47	0.67	1.9			

Kernnr.: 12456; Dorschmulde 21 m, Schlick

0-0.5		2.94	42.8	20.9	541	6.9	24.4	0.39	22.5	54.4	129	6.7	25.9	0.33	1.17	1.88	1.07	2.60	6.2		B.W.: 8.09
0.5-1		4.26	51.1	22.5	267	8.8	28.1	0.58	28.0	67.9	169	7.3	11.9	0.39	1.25	2.59	1.25	3.02	7.5		7.26
1-2		4.34	45.1	20.4	208	8.8	27.1	0.76	27.4	57.3	174	6.7	10.2	0.43	1.33	3.71	1.34	2.81	8.6		7.26
2-3		4.39	51.1	26.2	231	9.8	30.9	0.62	29.4	67.3	186	7.8	8.8	0.38	1.18	2.38	1.12	2.56	7.1		6.75
3-4		4.75	64.9	33.7	253	10.4	34.0	0.58	31.4	74.3	202	12.3	7.5	0.31	1.01	1.72	0.93	2.20	6.0		6.80
4-5		5.05	55.4	28.1	265	10.2	33.2	0.55	31.0	72.0	200	7.6	9.4	0.36	1.18	1.95	1.10	2.56	7.1		7.20
5-7		4.20	49.7	24.4	249	9.2	27.9	0.57	27.1	62.6	172	8.8	10.2	0.38	1.14	2.33	1.11	2.56	7.0		7.27
7-9		3.44	43.8	19.5	245	7.6	22.1	0.45	21.9	50.6	136	7.2	12.6	0.39	1.13	2.31	1.12	2.60	7.0		7.38
9-11		3.61	49.0	25.6	314	10.5	26.3	0.45	25.8	66.5	178	7.4	12.3	0.41	1.03	1.76	1.01	2.60	7.0		7.51
11-13		3.15	45.0	21.8	334	10.8	24.0	0.63	21.6	56.3	199	6.9	15.4	0.50	1.10	2.88	0.99	2.59	9.2		7.63
13-15		2.17	39.9	17.8	366	7.1	18.6	0.19	13.2	23.0	78	6.6	20.6	0.40	1.04	1.06	0.74	1.29	4.4		7.49
15-17		2.15	36.0	16.1	364	5.8	17.2	0.14	10.3	11.8	40	5.6	22.6	0.36	1.07	0.87	0.64	0.73	2.5		7.39
17-19		1.80	38.4	16.0	364	5.9	17.2	0.14	10.5	13.3	46	5.9	22.7	0.37	1.07	0.87	0.65	0.83	2.9		7.31
19-21		1.70	36.8	14.8	339	6.0	15.9	0.14	9.0	11.6	41	5.7	22.8	0.40	1.07	0.94	0.61	0.78	2.8		7.27
24-26		2.43	47.0	22.8	429	7.8	23.8	0.17	12.8	13.3	60	6.1	18.7	0.34	1.04	0.74	0.56	0.58	2.7		7.21
26-30		2.08	45.1	19.9	422	6.8	20.8	0.17	12.0	14.8	55	6.4	21.2	0.34	1.04	0.85	0.60	0.74	2.8		7.21

Kernnr.: 12464; Dorschmulde 21 m, Schlick

0-0.5	0.6	4.42	49.4	34.1	810	8.0	25.0	0.40	26.9	70.8	125	8.9	23.7	0.23	0.73	1.18	0.79	2.07	3.7		B.W.: 7.53
0.5-1	0.5	4.13	46.0	29.1	728	7.7	23.9	0.39	25.7	62.9	122	8.4	25.0	0.27	0.82	1.32	0.88	2.16	4.2		0.87 7.25 7.40
1-2	0.4	4.46	50.8	28.1	276	7.3	26.9	0.55	29.8	69.8	145	8.3	9.8	0.26	0.96	1.96	1.06	2.48	5.2		0.84 7.00 7.54
2-3	0.2	5.25	57.3	30.2	282	11.2		0.70	37.4	76.2	179	9.1	9.3	0.37	1.11	2.31	1.24	2.52	5.9		0.85 7.00 7.64
3-4		5.12	52.1	32.9	270	7.9	29.1	0.68	35.3	75.7	176	8.9	8.2	0.24	0.88	2.05	1.07	2.30	5.4		0.86 7.12 7.72
4-5	0.3	5.91	52.4	33.0	284	8.3	31.5	0.71	36.6	75.1	174	10.2	8.6	0.25	0.95	2.16	1.11	2.27	5.3		0.91 7.20 7.72
5-6	0.4	3.23	44.8	20.7	196	6.3	21.1	0.52	25.5	51.8	122	8.2	9.5	0.31	1.02	2.51	1.24	2.51	5.9		0.87 7.16 7.75
6-7	0.2	2.95	42.9	17.6	203	6.1	19.2	0.50	21.4	54.7	111	7.1	11.6	0.35	1.10	2.84	1.22	3.12	6.3		0.82 7.11 7.76
7-9	0.1	2.18	35.3	13.8	185	5.9	14.3	0.26	17.5	40.1	98	6.3	13.4	0.43	1.04	1.85	1.26	2.90	7.1		0.77 7.05 7.80
9-11	0.2		38.0	15.5	196	5.7	15.8	0.22	15.0	27.8	71	6.3	12.7	0.37	1.02	1.41	0.96	1.79	4.6		0.73 6.95 7.69
11-13	0.2	1.75	41.0	18.2	225	5.2	15.7	0.32	17.4	25.9	67	6.8	12.4	0.28	0.87	1.74	0.96	1.42	3.7		0.71 6.94
15-17	0.2	1.83	41.5	20.0	286	6.2	18.0	0.22	12.8	19.4	57	6.4	14.3	0.31	0.90	1.09	0.64	0.97	2.8		0.67 6.93
17-19	0.1	2.35	44.7	20.9	505	6.4		0.18	11.6	16.6	50	6.4	24.2	0.31		0.86	0.55	0.79	2.4		0.67 6.93

Anlage, Tab. 2: Meßwerte der festen Sedimentphase

Tiefe $\text{CaCO}_3\text{C} \rightleftharpoons$ Al Fe Mn Co Ni Cd Cu Pb Zn Ca Mn/FeCo/Fe Ni/Fe Cd/Fe Cu/Fe Pb/FeZn/Fe Poro- pH pH
[cm] [--- % ---] [--- g/kg ---] [----- ppm -----] [ppm / ppm * 10^3] [10^6] [ppm / ppm * 10^3] sität Sed. P.W.

Kernnr.: 12476 Kleier Förde, Schlick

0-2.5	37.3	34.2	917	6.6	26.5	2.04	131	191	531	18.4	26.9	0.19	0.78	5.96	3.84	5.61	15.6
2.5-5	39.9	37.2	434	7.0	32.5	2.15	140	188	536	23.4	11.7	0.19	0.88	5.79	3.77	5.07	14.4
5-10	38.1	32.0	405	6.7	26.4	1.74	176	158	431	20.7	12.7	0.21	0.83	5.43	5.51	4.96	13.5
30-32	27.2	28.3	251	3.2	10.8	0.74	30.4	50.9	156	42.1	8.9	0.11	0.38	2.63	1.07	1.80	5.5

Kernnr.: 16748, Flensburger Förde, Schlick

1-2	45.4	40.9	471	8.3	38.6	4.63	157	158	685	6.9	11.5	0.20	0.94	11.32	3.85	3.87	16.8
3-5	43.3	38.0	526	8.7	30.6	3.08	116	148	598	5.9	13.9	0.23	0.81	8.11	3.06	3.90	15.8
30-31	47.1	39.2	652	8.2	32.6	0.69	78.7	58.0	90	6.4	16.6	0.21	0.83	1.76	2.01	1.48	2.3

Kernnr.: 13904; Pockenmarke, Schlick

0-5	43.8	35.8	373	10.6	31.7	1.22	31.1	38.1	186	25.8	10.4	0.30	0.88	3.40	0.87	1.06	5.2
5-10	45.2	31.3	443	9.1	28.9	1.16	30.6	45.5	176	25.3	14.2	0.29	0.92	3.73	0.98	1.46	5.6
10-15	47.0	33.0	510	9.0	31.5	1.33	32.4	48.4	230	23.7	15.5	0.27	0.96	4.03	0.98	1.47	7.0
15-20	48.4	34.3	578	9.3	31.0	0.83	27.0	39.0	216	24.1	16.9	0.27	0.90	2.41	0.79	1.13	6.3
20-25	40.7	36.4	522	10.1	37.3	0.78	27.5	37.3	127	23.8	14.4	0.28	1.02	2.15	0.76	1.02	3.5
25-30	47.6	35.3	702	9.6	33.5	0.51	24.2	28.7	131	24.5	19.9	0.27	0.95	1.44	0.69	0.81	3.7
30-35	47.4	33.7	592	9.8	34.2	0.47	24.7	27.6	100	25.4	17.6	0.29	1.02	1.40	0.73	0.82	3.0
35-40	49.8	35.8	622	9.8	33.5	0.49	24.8	29.7	98	25.3	17.4	0.27	0.94	1.36	0.69	0.83	2.8
40-45	51.5	33.9	532	9.5	33.8	0.62	25.8	42.2	141	27.5	15.7	0.28	1.00	1.83	0.76	1.24	4.2
50-55	51.0	35.5	623	9.0	34.0	0.47	23.4	26.1	125	26.3	17.5	0.25	0.96	1.32	0.66	0.74	3.5
60-65	66.5	43.4	600	9.3	37.0	0.52	24.1	33.4	125	45.5	13.8	0.21	0.85	1.19	0.55	0.77	2.9
75-80	34.8	17.4	282	2.9	9.9	0.05	4.2	9.2	19	16.5	16.2	0.17	0.57	0.31	0.24	0.53	1.1

Kernnr.: 12445; Bokalseck 24 m, Sandschlick

0-0.5	2010	9.0	24.8	0.75	25.9	122											0.88
0.5-1	622	8.5	28.6	0.94	29.7	138											0.85
1-2	164	5.3	14.6	0.46	16.4	36.9	87										0.69
2-3	135	5.1	13.7	0.40	14.5	37.3	80										0.66
3-4	128	4.5	11.4	0.36	13.5	35.4	68										0.64
4-5	142	4.5	18.0	0.36	12.9	30.6	76										0.60
5-7	166	5.6	12.8	0.36	9.9		61										0.61
7-9	192	7.7	17.9	0.38	11.7		61										0.59
9-11	173	4.9	12.8	0.15	9.4	17.8	33										0.61
13-16	143	2.5	5.8	0.06	4.8	10.1	17										0.50
16-19	257	5.6	14.9	0.16	9.9	13.1	36										0.51

Kernnr.: 12446; Bokalseck 24 m, Sandschlick

0-2	227	3.8	9.2	0.46	8.6	28.2	73										0.74
5-7	195	4.4	12.2	0.32	12.1	23.9	57										0.58
10-12	186	4.4	11.5	0.20	9.3	14.8	36										0.56
15-17	189	4.3	13.1	0.18	12.6	14.8	36										0.46
20-22	184	4.0	12.1	0.21	9.5	11.8	34										0.57
25-27	203	4.1	11.3	0.21	9.9	11.4	27										0.57
30-32	209	4.0	11.0	0.20	9.3	12.3	27										0.51
40-42	200	4.3	13.0	0.24	9.4	11.0	33										0.49

Kernnr.: 12454; Bokalseck 24 m, Sandschlick

																		B.W.: 7.8
0-1	45.7	29.2	3194	10.7	31.2	0.86	36.5	67.4	212	10.9	109.4	0.36	1.07	2.93	1.25	2.31	7.3	0.89 6.36
1-2	36.1	16.8	289	6.6	17.9	0.63	21.6	48.7	119	6.8	17.2	0.39	1.07	3.78	1.28	2.90	7.1	0.86 6.28
2-4	29.9	13.5	164	4.9	15.0	0.33	12.3	28.3	72	4.4	12.2	0.36	1.11	2.43	0.91	2.10	5.4	0.84 6.55
4-6	27.7	11.6	159		10.1	0.18	10.1	20.9	49	4.6	13.7	0.37	0.87	1.58	0.86	1.80	4.2	0.67 7.05
9-12	23.8	7.2	137	2.6	6.9	0.06	3.6	8.7	18.7	4.3	19.0	0.35	0.95	0.82	0.50	1.20	2.6	0.41 7.13
12-15	22.6	5.6	160	2.1	4.9	0.05	3.8	7.4	11.6	3.9	28.6	0.37	0.87	0.89	0.67	1.32	2.1	0.43 7.15
15-20	27.0	7.4	170	2.7	6.1	0.06	4.9	8.0	18.6	4.3	23.1	0.36	0.83	0.78	0.66	1.09	2.5	0.49 7.18
20-25	29.4	13.1	216	4.4	11.3	0.12	7.1	9.7	34.7	4.9	16.5	0.34	0.86	0.89	0.54	0.74	2.6	0.57 7.18
30-35	29.8	10.3	186	3.6	9.8	0.09	6.2	10.0	26.8	4.9	18.2	0.35	0.95	0.91	0.60	0.98	2.6	0.46 7.21
35-37	29.3	8.8	206	2.8	7.1	0.06	3.9	8.6	20.3	7.1	23.5	0.32	0.80	0.66	0.44	0.98	2.3	0.47

Anlage, Tab. 2: Meßwerte der festen Sedimentphase

Tiefe $\text{CaCO}_3\text{-}C_{\text{org}}$ Al Fe Mn Co Ni Cd Cu Pb Zn Ca Mn/Fe Co/Fe Ni/Fe Cd/Fe Cu/Fe Pb/Fe Zn/Fe Poro- pH pH
[cm] [--- % ---] [--- g/kg ---] [----- ppm -----] [ppm / ppm * 10³] [-10⁶] [ppm / ppm * 10³] sität Sed. P.W.

Kernnr.: 12462; Bokniseck 24 m, Sandschlick

0-0.5	3.39	37.0	20.6	523	6.6	21.9	0.77	24.0	44.0	126	6.4	25.3	0.32	1.06	3.71	1.16	2.13	6.1	0.84
0.5-1	4.53	34.1	18.1	216	6.9	27.2	1.10	26.5	44.6	154	5.7	12.0	0.38	1.51	6.07	1.47	2.47	8.5	0.79
1-2	2.16	32.1	12.6	185	4.7	15.3	0.60	16.8	28.7	97	5.4	14.8	0.38	1.22	4.76	1.34	2.29	7.8	0.71
2-3	3.05	35.8	16.0	204	6.3	18.8	0.67	19.2	36.7	114	8.4	12.8	0.39	1.18	4.15	1.20	2.29	7.1	0.75
3-4	1.05	28.9	12.3	173	4.1	11.9	0.27	9.5	19.1	55	6.0	14.1	0.33	0.97	2.22	0.78	1.55	4.5	
4-6	1.49	32.6	16.3	204	5.5	14.4	0.17	10.4	14.6	40.8	5.4	12.5	0.33	0.88	1.04	0.64	0.89	2.5	0.65
6-8	1.37	33.3	16.1	210	5.5	14.1	0.15	9.4	11.4	38.2	5.0	13.1	0.34	0.88	0.95	0.58	0.71	2.4	0.63
8-10	1.52	31.9	14.7	210	4.8	13.4	0.10	8.6	11.3	34.2	4.8	14.3	0.33	0.91	0.71	0.58	0.77	2.3	0.67
10-15	1.32	27.9	11.1	185	4.0	11.2	0.11	7.7	9.8	25.9	4.4	16.8	0.36	1.02	0.99	0.69	0.89	2.3	0.66
15-20	1.35	31.1	13.3	216	4.9	13.8	0.17	9.5	9.0	35.4	4.7	16.3	0.37	1.03	1.25	0.72	0.68	2.7	0.63
20-25	1.77	34.9	16.2	261	5.8	16.2	0.20	11.2	10.8	40.3	5.3	16.2	0.36	1.00	1.24	0.69	0.67	2.5	0.68
25-30	1.65	35.3	15.9	239	5.6	15.7	0.15	10.4	11.0	39.1	5.2	15.1	0.35	0.99	0.96	0.65	0.69	2.5	0.62
30-35	1.47	31.4	13.9	222	4.9	13.5	0.16	9.4	8.6	35.4	4.8	16.0	0.35	0.97	1.16	0.67	0.62	2.5	0.63
35-40	1.66	31.4	13.3	225	4.6	14.3	0.16	10.3	9.9	33.8	4.5	17.0	0.35	1.08	1.19	0.78	0.75	2.6	0.65
40-45	1.98	36.0	16.9	314	6.5	19.6	0.26	12.8	11.9	45.8	5.4	18.6	0.38	1.16	1.51	0.76	0.70	2.7	0.65
45-50	1.32	30.8	12.5	213	4.4	12.9	0.15	9.0	9.6	30.3	4.6	17.1	0.35	1.03	1.20	0.72	0.77	2.4	0.57
50-55	1.55	30.9	12.5	210	4.6	12.6	0.12	8.9	9.0	32.6	4.7	16.8	0.36	1.01	0.93	0.71	0.72	2.6	0.61
55-60	1.77	36.7	17.3	282	5.7	17.6	0.20	13.4	10.2	43.1	5.3	16.4	0.33	1.02	1.18	0.77	0.59	2.5	0.61

Kernnr.: 16735; Vejsnäsrinne, Sandschlick

5-7	411	10.4	30.2	0.69	27.7	70.7	200
13-15	155	4.5	10.5	0.28	9.3	28.8	83
24-26	244	4.3	13.4	0.32	12.1	21.1	75

Kernnr.: 12452; Bokniseck 20 m, Schlicksand

0-0.5	0.2	23.8	6.4	327	2.8	9.1	0.15	6.0	17.6	37.4	4.7	51.0	0.44	1.42	2.32	0.94	2.74	5.8	0.54	6.81	7.51
0.5-1	0.1	22.7	5.4	171	2.3	6.1	0.15	5.7	17.2	34.9	4.4	31.4	0.42	1.12	2.76	1.04	3.17	6.4	0.54		7.43
1-2	0.1	22.7	5.1	124	2.2	5.6	0.15	5.1	17.7	34.2	3.9	24.4	0.43	1.09	2.93	1.00	3.47	6.7	0.45	6.95	7.35
2-3	0.0	24.2	5.9	138	2.5	5.7	0.22	6.1	20.1	45.7	3.7	23.4	0.43	0.95	3.74	1.03	3.39	7.7	0.42	6.94	7.50
3-4	0.1	21.7	6.0	147	2.0	5.7	0.18	5.4	17.5	40.3	3.8	24.5	0.34	0.96	2.93	0.90	2.92	6.7	0.46	7.03	7.33
4-5	0.0	26.0	6.7	162	2.3	6.7	0.23	6.3	21.1	43.6	4.6	24.2	0.34	1.00	3.37	0.93	3.13	6.5	0.44	7.18	7.56
5-6		23.6	6.8	152	2.6	5.4	0.13	4.9	14.8	30.0	4.1	22.3	0.37	0.79	1.89	0.71	2.16	4.4	0.44	7.37	7.61
6-7	0.1	22.0	6.3	149	2.2	5.6	0.06	4.1	11.8	17.6	4.0	23.8	0.35	0.90	0.93	0.66	1.88	2.8	0.42	7.29	7.63
7-8	0.1	24.8	6.9	150	2.0	5.7	0.08	4.5	11.6	19.7	4.0	21.9	0.29	0.83	1.11	0.65	1.69	2.9	0.42	7.28	7.73
8-9		23.3	6.4	179	2.1	5.6	0.05	3.9	10.2	15.3	3.8	28.1	0.33	0.88	0.82	0.61	1.60	2.4	0.42	7.34	7.73
9-11	0.0	21.2	6.2	150	2.1	5.4	0.05	3.7		14.8	3.7	24.3	0.33	0.87	0.73	0.60		2.4	0.36		7.81

B.W.: 7.89

Kernnr.: 12461; Bokniseck 20 m, Schlicksand

0-1	0.54	24.4	5.8	224	1.6	6.2	0.12	4.5	12.7	24	4.3	38.6	0.27	1.07	2.02	0.78	2.18	4.2	0.45		
1-2	0.45	23.7	5.2	110	2.2	6.1	0.14	4.9	14.3	25	4.0	21.5	0.42	1.18	2.77	0.95	2.78	5.0	0.44		
2-4	0.44	24.3	6.4	93	2.5	6.8	0.17	5.2	14.6	32	4.3	14.7	0.40	1.07	2.69	0.81	2.29	5.1	0.42		
4-6	0.57	26.7	8.6	115	3.0	8.9	0.19	7.0	15.0	35	4.6	13.5	0.35	1.04	2.23	0.81	1.75	4.1	0.47		
6-8	0.55	26.0	7.1	115	2.5	7.3	0.08	4.4	11.8	19	4.2	16.3	0.35	1.03	1.18	0.62	1.67	2.8	0.43		
8-10	0.53	27.6	7.8	104	2.6	8.5	0.08	4.9	8.8	18	4.3	13.4	0.33	1.09	0.98	0.63	1.13	2.4	0.42		
10-15	0.50	25.9	6.4	97	1.4		0.08	3.5	7.5	17	3.9	15.3	0.21		1.32	0.55	1.18	2.7	0.42		
15-20	0.31	21.3	5.1	99	1.4	4.8	0.07	2.6	6.2	10	3.7	19.6	0.28	0.95	1.34	0.51	1.22	2.0	0.43		
20-25	0.41	21.8	4.9	118	1.8	5.3	0.09	2.5	6.2	11	4.1	24.2	0.37	1.08	1.83	0.52	1.26	2.3			
25-30	0.49	23.7	5.9	109	1.9	6.0	0.06	3.2	6.4	11	4.0	18.5	0.32	1.02	1.01	0.54	1.08	2.0	0.46		
30-35	0.28	25.1	6.8	120	2.0	7.5	0.07	4.7	6.6	15	4.0	17.6	0.29	1.10	1.00	0.68	0.97	2.3			
35-40	0.60	21.6	6.4	115	1.9	6.6	0.07	3.9	6.5	14	4.1	17.9	0.30	1.02	1.09	0.61	1.01	2.3			
40-50	0.44				2.1		0.07	4.0													

Kernnr.: 12463; Bokniseck 20 m, Schlicksand

0-0.5	0.35	18.3	3.5	413	1.6	3.5	0.04	2.6	16.0		3.8	118.1	0.45	1.01	1.18	0.74		4.6			
0.5-1	0.30	18.5	3.5	153	1.2	3.1	0.05	2.8	14.8		3.2	43.3	0.34	0.89	1.44	0.79		4.2			
1-2	0.49	17.4	2.8	58	1.0	3.3	0.06	2.7	16.6		2.8	20.5	0.34	1.15	1.98	0.94		5.9			
2-3	0.43	20.3	4.3	94	2.1	5.5	0.12	4.9	32.3		4.0	21.6	0.48	1.27	2.75	1.13		7.4			
3-4	0.68	22.0	5.6	97	2.5	7.5	0.13	6.6	36.0		3.9	17.3	0.45	1.34	2.29	1.17		6.4			
4-5	0.48	22.7	7.0	105	2.3	8.3	0.12	5.9	30.6		3.7	15.1	0.33	1.19	1.73	0.85		4.4			
5-7	0.44	20.3	5.4	95	1.8	6.8	0.04	3.6	15.3		2.9	17.7	0.34	1.26	0.81	0.67		2.8			
7-9	0.57	21.6	5.9	99	2.1	6.4	0.09	4.3	24.4		3.1	16.8	0.36	1.09	1.45	0.73		4.1			

Anlage, Tab. 2: Meßwerte der festen Sedimentphase

Tiefe	CaCO ₃	C _{org}	Al	Fe	Mn	Co	Ni	Cd	Cu	Pb	Zn	Ca	Mn/Fe	Co/Fe	Ni/Fe	Cd/Fe	Cu/Fe	Pb/Fe	Zn/Fe	Poros.	pH	pH
[cm]	[%]	[- g/kg -]	[- g/kg -]	[- g/kg -]	[- g/kg -]	[- g/kg -]	[- g/kg -]	[- g/kg -]	[- g/kg -]	[- g/kg -]	[- g/kg -]	[- g/kg -]	[ppm / ppm * 10 ³]	[ppm / ppm * 10 ³]	[ppm / ppm * 10 ³]	[ppm / ppm * 10 ³]	[ppm / ppm * 10 ³]	[ppm / ppm * 10 ³]	[ppm / ppm * 10 ³]	stat	Sed.	P.W.

Kernnr.: 12467; Bokstoeck 17 m, Schlicksand

																	B.W.:7.90
0-0.5	17.1	2.8	253	1.2	3.1	0.04	4.2	11.6	3.8	91.5	0.43	1.12	1.60	1.51	4.2	0.63	7.78 7.37
0.5-1	17.5	2.7	97	1.0	2.3	0.03	3.3	9.5	3.4	35.7	0.36	0.82	1.15	1.22	3.5		7.83
1-2	27.5	3.5	69	1.0	2.4	0.05	3.4	11.2	5.2	19.7	0.29	0.69	1.34	0.99	3.2	0.42	8.04
2-3	18.8	3.5	91	1.3	2.9	0.05	3.8	13.4	3.9	26.1	0.38	0.84	1.47	1.09	3.8	0.40	7.80 7.38
3-4	13.4	2.2	56	0.9	2.1	0.04	3.0	9.5	2.7	25.1	0.41	0.94	1.82	1.33	4.3	0.41	7.70 7.45
4-6	20.0	3.1	72	1.3	3.0	0.06	4.4	16.3	3.4	23.1	0.41	0.95	1.96	1.39	5.2	0.39	7.50 7.54
6-8	20.2	3.3	67	1.4	4.7	0.06	4.7	15.3	3.4	20.8	0.42	1.45	1.91	1.46	4.7	0.39	7.12 7.69
10-15	20.2	3.2	69	1.2	2.9	0.05	4.4	14.7	3.7	21.4	0.37	0.91	1.58	1.36	4.5	0.37	7.00 7.55
15-20	20.4	3.5	70		2.5	0.05	4.3	14.7	3.6	20.1		0.72	1.33	1.23	4.2		

Kernnr.: 12449; Dorschensulde 19 m, Schlicksand

[illegible]

Kernnr.: 12453; Mittelgrund 8 m, Sand

0-0.5	17.7	1.5	77	0.6	1.8	0.01	1.0	5.6	2.9	50.2	0.40	1.18	0.93	0.65	3.7	7.58
0.5-1	18.6	1.7	103	0.6	1.5	0.02	1.1	5.1	3.3	61.2	0.33	0.92	0.94	0.65	3.1	7.63
1-2	11.2	1.9	135	0.6	1.6	0.02	1.1		3.3	69.7	0.32	0.84	1.03	0.55		7.63
2-3	18.8	2.0	85	0.7	1.4	0.03	0.9	7.2	3.3	42.9	0.33	0.72	1.37	0.46	3.6	7.70
3-5	17.7	2.7	98	0.7	1.9	0.06	1.5	9.0	3.5	36.5	0.27	0.69	2.08	0.57	3.3	7.72
5-7	16.0	2.0	63	0.7	1.7	0.02	1.0	6.0	3.1	32.1	0.36	0.89	1.11	0.50	3.0	7.88
7-10	17.1	2.3	66	0.7	1.8	0.02	0.9	6.2	3.2	29.4	0.29	0.80	0.91	0.40	2.8	8.23
10-13	17.0	2.8	91	0.9	2.1	0.02	1.1	7.7	3.4	32.8	0.33	0.74	0.84	0.40	2.8	8.24

Legende:

P.W. = Porenwasser

B.W. = Bodenwasser

Anhang, Tab. 3: Meßwerte des Porenwassers

Tiefe Cl⁻ SO₄²⁻ H₂S NH₄⁺ PO₄³⁻ SiO₄ t-CO₂ Mn Fe Co Mg²⁺ Ca²⁺ Tiefe H₂S Mn Fe Co Ni Cu Cd
[cm] [--- mM ---] [----- µM -----] [mM] [----- µg/l -----] [--- mM ---] [cm] [µM] [----- µg/l -----]

Kemnr.: 12443; Innere Eckernförder Bucht, Schlick, 25.11.88

B.W.			10	1.9	35.5				
0-0.5	321	15.9	30	62	7	171	1450	0.32	
0.5-1	335	17.9	32	91	12	225	1660	0.28	
1-2	334	16.2	49	169	41	399	1650	0.09	
2-3	335	14.6	141	245	72	526	1370	0.16	
3-4	346	14.4	270	295	100	602	946	0.15	
4-5	348	12.9	290	444	114	637	631	0.21	
5-7	356	12.3	524	486	126	654	610	0.28	
7-9	358	11.4	653	577	135	735	599	0.22	
9-11	367	11.2	774	669	143	784	570		
11-13	334	4.2	1085	776	156	806	511	0.34	
14-16	345	4.7	1666		170	825	310	0.56	
16-18	321	3.8	2279		181	855	205		
19-22	329	< 0.5	2378		197	862	144	0.97	
22-25	318	< 0.5	2282		206	769	75	0.74	



Kemnr.: 13126; Innere Eckernförder Bucht 25 m, Schlick, 3.11.88

B.W.			9.4	67.0		
0-0.5	318	12.9	124	232	396	1890
0.5-1	323	12.8	251	329	494	2260
1-2	331	13.8	612	409	617	1790
2-3	335	13.6	754	489	617	1580
3-4	329	11.4	1244	506	682	658
4-5	330	11.0	1496	567	730	565
5-7	321	10.2	1509		768	504
7-9	317	9.4	1750	664	795	405
9-11	315	6.8	1907	712	840	263
11-13	279	5.2	1945	819	893	135
13-15	275	3.8	2455	851	908	490
15-17	277	2.9	2408		795	
20-22	284	1.3	2924		800	59
25-27	271	< 0.5	2214		878	
30-32		< 0.5	2150		898	30
35-37	241	< 0.5	1773		823	24
40-42	235	< 0.5	1655		783	
45-47	240	< 0.5	1666		742	32
55-57	221	< 0.5	1034		712	66
65-67	184	< 0.5	978		855	22

Kemnr.: 12472; mittlere Eckernförder Bucht 25 m, 6.2.90

B.W.			26	< 0.03	0.56	0.45	0.042
0-0.5	1590	300	0.30	0.84	0.28	0.023	
0.5-1	1810	327	0.38	1.11	0.18	0.004	
1-2	1100	150	0.09	1.38	0.28	< 0.002	
2-7	812	674	66	0.35	1.27	0.08	0.021
7-12	1255	434	37	0.59	1.45	0.05	0.011
12-17	1892	63	16	0.68	1.22	0.09	0.012
17-22	2119	22	17	0.74	1.29	0.11	0.020
22-27	2898	7	21	0.73	1.40	0.16	0.021
27-32	3285	8	24	0.67	1.35	0.11	0.010
32-40	3766	7	25	0.67	1.47	0.11	0.015
40-47	3543	9	21	0.67	1.86	0.76	0.015

Kemnr.: 13903; mittlere Eckernförder Bucht 25 m, 17.5.90

			51	0.27	1.57	0.19	0.003
5-10			26	0.41	1.33	0.04	0.004
10-15			19	0.68	2.43	0.33	0.009
15-20			32	0.61	1.13	0.04	< 0.002
20-25			10	0.75	2.00	0.13	< 0.002
25-30			17	0.73	2.68	0.17	0.004
30-35			14	0.54	1.13	< 0.04	< 0.002
40-45			24	0.54	1.58	< 0.04	< 0.002
55-60							

Kemnr.: 13902; Mittlere Eckernförder Bucht 25 m, Schlick, 6.9.89

B.W.									
0-0.5	294	14.2	< 1	7	4	115	2.6	310	0.21
0.5-1	300	13.6	< 1	148	97	322	4.8	1554	0.27
1-2	306	12.9	< 1	215	109	320		1340	0.16
2-3	314	13.3	4	345	120	451	7.3	944	0.10
3-4	321	12.7		399	106	456	9.6	961	0.13
4-5	322	13.0	13	462	105	362	10.0	1196	0.13
5-7	317	12.2		537	109	582	10.8	914	0.17
7-9	334	12.0	159	532	113	661	12.1	1112	0.41
9-11	327	11.2	430	649	127	698	13.5	279	0.43
11-13	317	8.2	722	728	137	745	15.4	239	0.59
13-17	319	8.0	1006	851	148		16.9	92	0.65
17-19	325	7.0	1444	936	155	861	19.5	98	0.67
20-25	324	5.4	1891	1095	169	792	21.6	38	0.72
25-30	322	4.2	2270	1444	179	939	26.1	21	0.70
30-35	322	1.9	2614	1615	198	949	26.9	17	0.67
40-45	321	0.8	2777	1776	206	974		13	0.84
50-55	313	< 0.5	2597	2011	221	969	32.4	21	0.74
60-65	296	< 0.5	2167	2332	250	954	34.2	23	0.64
65-70	309	< 0.5	1840	2407	253	979	36.9	25	0.80
	282	< 0.5	1659	2600	255	979		37	0.51

Anhang, Tab. 3: Meßwerte des Porenwassers

Tiefe [cm]	Cl ⁻ [--- mM ---]	SO ₄ ²⁻ [----- µM -----]	H ₂ S [----- µM -----]	NH ₄ ⁺ [----- µM -----]	PO ₄ ³⁻ [----- µM -----]	SiO ₂ i-CO ₂ [mM]	Mn [----- µg/l -----]	Fe [----- µg/l -----]	Co [----- mM -----]	Mg ²⁺ [----- mM -----]	Ca ²⁺ [----- mM -----]	Tiefe [cm]	H ₂ S [µM]	Mn [----- µg/l -----]	Fe [----- µg/l -----]	Co [----- µg/l -----]	Ni [----- µg/l -----]	Cu [----- µg/l -----]	Cd [----- µg/l -----]
---------------	---------------------------------	---	--------------------------------------	--	---	--	--------------------------	--------------------------	------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	---------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------

Kernnr.: 13121; Bokunseck 28 m, Schlick, 24.10.88

B.W.	453	23.6		13.0	8.5	59.0													
0-0.5							3550												
0.5-1	450	25.1		209	87	286	3640												
1-2	431	25.8		255	110	469	2640												
2-3				360	130	530	2060												
3-4	443	20.3		549	154	582	2160												
4-5	458	19.5		546	168	519	2540												
5-6	449	18.6		514	176		3360												
6-8	430	15.3			183	615	3520												
8-10	400	11.1					4190												
10-12	441	14.9		730	215	645	3610												
12-14	410	15.1		551	222	765	2960												
14-16	398	14.3		798	226		2560												
16-17	404	12.1		854	160	619													
20-22	393	12.4		1103	198	599													
25-27	400	10.7		1191	192	677													
30-32	397	11.6		1220	184	710													
35-37	368	8.6			175	707													
40-42	389	7.9		1423	135	745													
45-47	401	5.4		1496	137	768													
50-52	379	4.1		1612	112	753													
55-57	400	4.7		1609	90	778													
60-62	373	3.8		1568	79	650													
65-67	393	3.2		1728	73	778													

Kernnr.: 12477; Bokunseck 28 m, Schlick 15.9.90

2.5-5						50
5-7						99
7-10						60
12-15						35
17-20						56
27-30						23
37-40						28
52-55						13

Kernnr.: 12451; Bokunseck 28 m, Schlick, 19.1.89

B.W.	320	12.7	< 1				2.3	12				40.7	8.08
0.5-1	357	15.5	2	145	13	227	1010	157	0.13			41.2	8.63
1-2	335	15.8	29	180	28	314	3.8	1111	105	0.14			
2-3	317	14.7	107	180	44	418	4.5	1010	110	0.12		40.3	8.48
3-5	318	13.7	303	237	79	529	6.5	910	63	0.30			
5-7	342	13.8	470	315	110	626	8.2	688	55	0.17		40.9	8.98
7-10	347	11.5	728	422	137	683	10.1	667	54	0.23			
10-13	341	10.5	963		165	737	11.8	693	46	0.25		42.4	9.78
15-20	346	7.5	1178	672	213	787	15.8	1900	40	0.26			
25-30	324	4.2		972	247	789	18.0	1490		0.25		48.6	9.98
35-40	339	4.0	1358	1190	236	769	24.5	1150	39	0.52			
50-55	337	1.5	1608	1512	245	809	28.2	1130		0.50		38.6	8.48

Kernnr.: 12457; Bokunseck 28 m, Schlick, 27.4.89

B.W.	184	7.8											
0-0.5	238	9.4	1	59	5	120							
0.5-1	267	9.4	17	129	23	174							
1-2	284	11.6	74	202	38	375							
2-3	289	10.9	200	262	48	420							
3-5	343	11.0	600	424	98	659							
5-10	303	10.2	1368	798	187	920							
10-15	335	8.3	1748	1019	251	954							
15-20	330	7.0	1936	1039	267								
25-30	334	5.3	2552	1059	194	886							
35-40	341	5.1	2704	1415	182	909							
55-60	337	< 0.5	2999	1732	185	909							
65-70	339	< 0.5	2968	1950	173	818							
75-80	341	< 0.5	2592	2049	173	750							
85-90	347	< 0.5	3808	2267	182	761							
95-99	335	< 0.5	2864	2604	169	750							

Kernnr.: 12448; Dirschmühle 21 m, Schlick, 17.1.89

B.W.	316	14.2	< 1	1.6	1.1	17.9	2.3	6
0-1	306	14.1	< 1	5.1	2.8	229	2.7	4000
1-3	299	18.1	< 1	10.2	12.8	273	2.9	3410
3-5	307	17.4	< 1	15.3	11.9	319	3.4	3700
5-7	294	18.1	< 1	51.0	20.2	390	4.0	3600
8-10			1	71.4	26.6	431	4.0	1600

Kernnr.: 13904; Pockenmarke, Schlick, 17.5.90

5-10			< 0.03	0.65	0.30	< 0.002
10-15			0.17	1.27	0.47	0.036
15-20			0.07	0.78	0.57	0.025
20-25			< 0.03	0.55	0.35	0.033
25-35			< 0.03	0.70	0.27	0.004
35-45			< 0.03	0.42	0.10	< 0.002
45-55			< 0.03	0.44	0.16	< 0.002
55-65			< 0.03	0.31	0.11	0.011

Kernnr.: 12468 A; Dirschmühle 21 m, Schlick, 6.2.90

Clemench

0-0.5	< 1	390	26	0.30	1.25	0.64	0.072
0.5-1	< 1	740	604	0.46	0.76	0.15	0.030
1-2	< 1	379	1640	0.11	0.51	0.10	0.018
2-3	< 1	388	976	0.04	0.46	0.08	0.016
3-4	< 1	366	244	0.06	0.53	0.08	0.019
4-5	< 1	436	217	0.08	0.69	0.10	0.027

Anhang, Tab. 3: Meßwerte des Porenwassers

Tiefe [cm]	Cl ⁻ [--- mM ---]	SO ₄ ²⁻ [--- mM ---]	H ₂ S [--- μM ---]	NH ₄ ⁺ [--- μM ---]	PO ₄ ³⁻ [--- μM ---]	SiO ₄ + CO ₂ [mM]	Mn [--- μg/l ---]	Fe [--- μg/l ---]	Co [--- μg/l ---]	Mg ²⁺ [--- mM ---]	Ca ²⁺ [--- mM ---]	Tiefe [cm]	H ₂ S [μM]	Mn [--- μg/l ---]	Fe [--- μg/l ---]	Co [--- μg/l ---]	Ni [--- μg/l ---]	Cu [--- μg/l ---]	Cd [--- μg/l ---]
10-12	304	15.8	1	102	56.0	490	4.6	110				5-7	28	565	156	<0.03	0.56	0.08	0.011
15-17	320	16.6	2	132	73.4	517	4.7	103				7-9	79	759	86	<0.03	0.58	0.11	0.010
20-22	328	16.3	10	168	84.4	558						Kernnr.: 12468 B; Dorschmulde 21 m, Schlick, 7.2.90							
25-27	318	14.2	33	204	80.7	629	6.3	101				Handschuhkasten							
30-32	318	15.0	82	300	73.4	593	6.7	137				0-0.5	<1	881	30	0.48	1.24	1.61	0.080
35-37	320	13.7	141	362	75.2	622	7.2	158				0.5-1	<1	1288	272	0.68	2.11	0.48	0.076
40-42	329	11.9	161	381	70.6	632	5.0	82				1-2	<1	868	342	0.18	0.62	0.16	0.030
45-47	314	11.1	255	459	73.4	666		108				2-3	26	448	223	0.07	0.87	0.39	0.043
50-52	336	10.8	290	580		663		78				3-4	28	370	93	0.04	0.59	0.16	0.027
55-57	327	11.7	283	673	76.1	695		98				4-5	52	285	210	0.07	0.87	0.21	0.023
60-62	321	10.7	238					48				5-7	101	355	113	0.04	0.63	0.15	0.029
												7-9	122	493	115	<0.03	0.69	0.16	0.048

Kernnr.: 12456; Dorschmulde 21 m, Schlick, 20.3.89

B.W.	220	14.0		2.1		29													
0-0.5	250	15.1		37	1.1	44	305	298				35.8	7.34						
0.5-1	244	15.4		45	2.2	94	670	2060											
1-2	252	13.9		83	5	142	729	2480				36.9	7.63						
2-3	343	16.3		98	5	157	920	3600											
3-4	350	16.1		106	17	233	1510	1200				37.6	7.83						
4-5	379	13.5		128	25	281	1680	610											
5-7	361	11.9		143	26	302	2050	218				37.6	7.93						
7-9	372	13.3		151	26	340	2610	330											
9-11	373	13.7		174	44	331	2790	351				37.6	7.83						
11-13	363	11.2		180	41	340	3690	288											
13-15	361	12.7		151	46	312	5220	178				39.8	8.23						
15-15	372	11.9		174	53	304	4920	145											
17-19	375	13.5		174	52	294	5230					39.8	8.23						
19-21	375	12.0		174	48	275													
24-26	379	12.5		180	45	281		48				39.5	8.28						

Kernnr.: 12475; Dorschmulde 21 m, Schlick, 16.8.90

B.W.	<1	340	4
0-0.5	<1	1346	2870
0.5-1	<1	945	3730
1-1.5	<1	1124	1190
1.5-2	<1	942	1617
2-3	<1	1336	640
3-4	<1	1428	130
4-5	<1	1391	345
5-6	<1	1600	84

Kernnr.: 12464; Dorschmulde 21 m, Schlick, 7.8.89

B.W.	256	12.3	<2	1.8	105	2.3	8	6	
0-1	250	13.8	<2	4.3	181	2.7	2182	84	0.30
1-2	274	14.2	<2	6.0	276	3.3	2596	2160	0.31
2-3	275	13.1	<2	13.0	440	3.7	946	1910	0.15
3-4			<2	15.8	456	3.8	664	2088	0.05
4-6	284	12.5	<2	12.1	466	3.6			0.10
6-8	271	14.0	<2	16.7	490	3.7	560	360	0.04
8-10	280	13.2	<2	25.1	553	4.2	509	242	0.03
10-12	286	12.8	<2	30.7	570	4.2	562	120	0.05
12-14	298	13.1	<2	40.0	595	4.4			
14-16	308	15.1	<2	40.9	580				
16-18	303	14.6	<2	42.8	589				
18-20	319	14.9	<2	48.4	605				

Kernnr.: 12468 A; Dorschmulde 21 m, Schlick, 6.2.90

0-0.5	<1	13.3	2.5	36
0.5-1	<1	19.3	2.5	136
1-2	<1	52.3	7.0	192
2-3	<1	94	18	281
3-4	8	136	28	354
4-5	46	204	21	402
5-7	101	199	21	459
7-9	158	207	63	585
9-11	286	207	87	637

Kernnr.: 12468 B; Dorschmulde 21 m, Schlick, 7.2.90

0-0.5	5.5	1.0	108
0.5-1	53	0.5	135
1-2	51	0.8	162
2-3	64	1.3	189
3-4	96	0.8	210
4-5	107	2.3	266
5-7	150	14	410
7-9	179	35	499
9-11	229	50	513
11-13	501	45	499

Anhang, Tab. 3: Meßwerte des Porenwassers

Tiefe Cl⁻ SO₄²⁻ H₂S NH₄⁺ PO₄³⁻ SiO₂ t-CO₂ Mn Fe Co Mg²⁺ Ca²⁺
[cm] [--- mM ---] [----- µM -----] [mM] [----- µg/l -----] [--- mM ---]

Tiefe H₂S Mn Fe Co Ni Cu Cd
[cm] [µM] [----- µg/l -----]

Kernnr.: 12445; Bokalseck 24 m, Sandschlick, 19.12.88

0-0.5	269	12.4	<1	22.4	1.0	84.8	280	241	0.27
0.5-1	279	11.5	<1	47	1.0	135	368	44	0.25
1-2	283	13.5	<1	66	2.9	203	378	21	0.16
2-3	282	12.3	<1	97	5.1	297	537	26	0.14
4-5	297	14.4	25	137	14.8	383		21	0.09
5-7	319	14.8	40		16.7	422	796	29	0.13
7-9	314	13.7	55	162	24.2		1050	22	0.05
9-11	314	13.0	60	168	25.7	474	1250	19	0.10
11-13	324	14.1	70	184	30.0	480	1450	30	0.06
13-16	324	13.6	72	195	30.6	492	1440	29	0.16
16-19	328	13.1	75	191	29.7	514	1610	35	0.08

Kernnr.: 12446; Bokalseck 24 m, Sandschlick, 20.12.88

B.W.							8		0.02
0-2				42	17.1	172	688	1110	0.19
5-7	333	16.5		233	57.0	500	1408	27	0.08
10-12	345	14.1	300		58.0				
15-17	308	11.5	1200	341	71.3	549	1636	16	
20-22	308	7.5	1840	473	72.3	589	1612	18	0.06
25-27	325	10.6	1560	559	75.1	599	1576	8	0.04
30-32	316	9.2	1550	646	81.8	630	1627	11	0.05
40-42	335	9.2	1060	813	101.7	649	1369	12	0.06

Kernnr.: 12454; Bokalseck 24 m, Sandschlick, 26.1.89

B.W.	338	16.5	<1	1.6	0.7	19.2	8		0.04
0-1	347	15.1	<1	118	4.8	244	1650		0.18
1-2	332	11.8	<1	229	11.6	295	3120		0.06
2-4	332	15.8	11	313	26.0	360	2280		0.01
4-6	342	14.6	11	359	29.8	377	1280		0.01
6-9	333	15.0	27	333	29.2	373	1020		0.01
9-12	346	15.2	10	380	29.9	392	949		0.09
12-15	357	16.2		353	29.8	422	940		0.04
15-20	365	15.5	18	334	35.4	463	1400		0.06
20-25	350	16.4	19	345	36.3	469	1870		0.04
30-35	362	16.8	14	393	36.4	497	1920		0.02
35-37	348	15.4	10	354	38.1	424	2130		0.01

Kernnr.: 12462; Bokalseck 24 m, Sandschlick, 28.6.89

0-0.5	280	14.2		10.3	9.2	143	76	37	
0.5-1	275	14.3			10.6	231	133	117	
1-2	283	15.1		71	11.5	287	222	233	
2-3	287	14.2		135	29.9	256	297	107	
3-4	288	13.4		153	36.8		493	51	
4-6	306	15.1		176	46.0	475	682		
6-8	325	13.5		210	59.8	537	928		
8-10	335	14.6		243	71.3		1429		
10-15	332	15.5		297	75.9	631	1749		
15-20	338	13.2		320	78.2	630	1867		
20-25	340	13.9		360	75.9	662	1292		
25-30	348	14.2		390	82.8	693	1978		
30-35	354	13.8		469	98.8	700	1916		
35-40	315	11.6		528	80.5	725	1890		
40-45	329	11.4		628	92.0	675	1546		
45-50	319	10.3		617	89.7	693	1718		
50-55	315	10.4		671	94.3	731	1696		
55-60	308	8.1		743		718	1500		

Kernnr.: 12471; Bokalseck 24 m, Sandschlick, 21.2.90

B.W.	<1	7	12	<0.03	0.77	0.55	0.037
0-0.5	<1	73	20	0.19	1.28	0.19	0.016
0.5-1	<1	478	117	0.39	1.21	0.21	0.013
1-2	19	640	65	0.04	0.67	0.09	0.006
2-3	54	1165	31	<0.03	0.65	0.11	0.011
3-4	164	1576	17	0.07	0.53	0.09	0.016
4-5	348	1896	22	0.05	0.50	0.13	0.012
5-6	486	1730	23	0.07	0.63	0.08	0.008

Kernnr.: 12473; Bokalseck 24 m, Sandschlick, 28.5.90

B.W.	<1	23	23	<0.03	0.72	1.13	0.037
0-0.5	<1	1176	466	0.59	1.15	0.27	0.022
0.5-1	<1			0.51	1.44	0.62	0.036
1-2	<1	860	66	0.17	0.59	0.07	<0.002
2-3	<1	560	47	0.15	0.69	0.29	0.032

Anhang, Tab. 4: Bindungsformen der Metalle im Sediment

Tiefe [cm]	Porosität	Mn NaAc	Mn Oxa	Mn H ₂ O ₂	Mn Silk	Fe NaAc	Fe Oxa	Fe H ₂ O ₂	Fe Silk	Cd NaAc	Cd Oxa	Cd H ₂ O ₂	Cd Silk	Ni NaAc	Ni Oxa	Ni H ₂ O ₂	Ni Silk	Cu NaAc	Cu Oxa	Cu H ₂ O ₂	Cu Silk	Co NaAc	Co Oxa	Co H ₂ O ₂	Co Silk	Pb NaAc	Pb Oxa	Pb H ₂ O ₂	Pb Silk	Zn NaAc	Zn Oxa	Zn H ₂ O ₂	Zn Silk
		[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
		[----- aufsummiert -----]				[----- aufsummiert -----]				[----- aufsummiert -----]				[----- aufsummiert -----]				[----- aufsummiert -----]				[----- aufsummiert -----]				[----- aufsummiert -----]				[----- aufsummiert -----]			

Kernnr.: 12460 Bokniseck 28 m, Schlick

0-0.5	0.88	169	389	490	630	0.64	5.0	7.9		0.15	0.74	1.32	1.40	2.0	6.7	18.7	37.9	1.2	12.9	22.2	35.5	0.0	3.0	5.7	11.4	2.5	30.0	50	74	92.3	140.8	170	220
0.5-1	0.89	17	39	112	254	1.15	3.9	7.4		0.00	0.01	1.25	1.36	1.1	5.0	18.7	35.7	0.0	0.0	24.4	44.0	0.0	0.5	5.9	12.5	0.3	4.7	46	69	8.7	49.8	113	163
1-2	0.89	15	32	93	199	0.93	2.0	8.9		0.00	0.01	1.17	1.33	0.6	3.0	14.1	29.1	0.0	0.0	20.7	45.3	0.0	0.3	5.0	10.8	0.3	8.7	41	64	5.1	42.9	129	184
2-3	0.89	24	64	164	284	0.67	1.5	11.1		0.00	0.00	1.46	1.60	0.0	2.2	17.5	31.5	0.0	0.0	26.8	43.1	0.0	0.4	6.6	12.4	0.2	5.1	57	75	2.8	43.6	130	181
3-5	0.91	27	74	210	362	0.66	1.6	9.1		0.00	0.00	1.45	1.65	0.0	1.5	16.9	32.9	0.0	0.0	27.9	43.8	0.0	0.2	7.2	13.2	0.2	5.6	59	74	3.5	60.8	142	195
5-7	0.89	71	140	326	466	0.37	2.8	11.1		0.00	0.01	1.44	1.61	0.2	2.1	18.5	33.5	0.0	0.0	27.6	46.3	0.0	0.4	7.7	13.5	0.2	4.1	67	89	1.1	48.8	135	185
7-10	0.87	49	94	297	447	2.09	5.1	13.0		0.00	0.00	1.11	1.26	0.2	1.8	16.8	35.5	0.0	0.0	24.2	40.9	0.0	0.4	7.3	13.0	0.2	3.1	63	78	1.6	70.6	154	207
10-20	0.88	32	74	294	424	0.83	2.7	10.5		0.00	0.00	0.58	0.72	0.2	1.2	15.7	31.7	0.0	0.0	20.0	38.0	0.0	0.3	6.5	12.4	0.2	3.6	43	62	0.6	14.2	88	137
20-30	0.86	32	64	319	435	0.13	0.6	8.4	31.4	0.00	0.00	0.47	0.59	0.1	1.1	15.1	34.5	0.0	0.0	12.2	31.3	0.0	0.1	5.4	11.7	0.1	2.1	31	54	0.4	24.9	74	115
30-40	0.85	44	82	454	566	0.17	0.5	12.2	31.3	0.00	0.01	0.32	0.38	0.0	0.9	15.4	32.7	0.0	0.0	14.1	24.1	0.0	0.2	6.5	11.6	0.1	1.2	17	39	1.0	9.9	92	119
40-50	0.86	36	70	452	575	0.03	0.3	10.8	34.2	0.00	0.00	0.31	0.39	0.0	0.5	16.6	36.6	0.0	0.0	13.8	24.8	0.0	0.1	6.3	12.0	0.1	0.5	7	35	0.4	5.3	44	92
50-60	0.87	36	82	514	650	0.01	0.4	11.4		0.00	0.00	0.31	0.37	0.1	0.5	18.6	36.6	0.0	0.0	13.5	23.9	0.0	0.1	7.0	12.0	0.2	0.5	12	31	0.4	13.5	53	93
60-70	0.87	46	87	467	583	0.01	0.4	11.4		0.00	0.00	0.32	0.34	0.0	0.7	18.9	36.8	0.0	0.0	13.0	23.3	0.0	0.0	6.5	12.1	0.1	0.5	18	34	0.5	7.6	62	153

Kernnr.: 12459; Bokniseck 24 m, Sandschlick

0-0.5	0.77	43	1257	1307	1417	0.14	3.27	4.3	10.7	0.07	0.14	0.28	0.37	0.8	2.6	7.1	14.0	1.2	8.3	9.7	12.7	0.0	2.0	2.7	5.2	1.1	3.0	13.9	26	20.5	25.8	38	62
0.5-1	0.72	29	100	140	239	0.02	0.29	1.9	10.0	0.01	0.03	0.14	0.24	0.3	0.6	2.8	6.3	0.0	1.0	2.7	4.2	0.0	0.2	1.1	2.3	0.3	0.5	2.5	11	4.1	5.2	11	19
1-2	0.60	3	11	79	176	0.03	0.11	2.5	8.3	0.00	0.03	0.20	0.27	0.1	0.1	4.0	8.8	0.0	0.1	3.7	6.0	0.0	0.0	1.6	3.2	0.4	0.6	3.7	13	1.2	3.6	14	27
2-3	0.54	1	4	38	137	0.01	0.04	1.2	16.0	0.00	0.02	0.10	0.28	0.0	0.0	1.8	6.7	0.0	0.0	1.7	5.1	0.0	0.0	0.9	2.9	0.1	0.3	1.7	15	0.9	4.0	10	38
3-5	0.52	3	5	28	145	0.03	0.06	0.9	19.0	0.00	0.01	0.09	0.34	0.0	0.0	1.6	6.9	0.0	0.0	1.5	14.5	0.0	0.0	0.7	6.2	0.1	0.3	1.6	18	0.8	4.6	18	53
5-7	0.62	6	10	44	148	0.09	0.18	1.5		0.00	0.00	0.14	0.29	0.0	0.1	2.4	7.7	0.0	0.0	2.6	7.7	0.0	0.0	1.1	5.1	0.1	0.5	3.4	17	0.1	8.2	15	36
7-10	0.84	25	43	124	233	0.20	0.79	3.0	14.0	0.00	0.00	0.47	0.60	0.2	0.9	6.2	12.1	0.0	0.0	8.2	12.6	0.0	0.1	2.7	6.6	0.1	1.7	20.9	39	0.0	22.6	47	61
10-20	0.62	11	17	64	165	0.00	0.07	3.5		0.00	0.00	0.10	0.29	0.0	0.1	4.3	10.5	0.0	0.0	3.4	7.4	0.0	0.0	1.6	4.9	0.1	0.4	3.4	15	0.0	4.0	12	32
20-30	0.65	12	20	91	174	0.01	0.07	2.6	11.5	0.00	0.00	0.08	0.33	0.0	0.2	3.5	10.6	0.0	0.0	2.7	6.4	0.0	0.0	1.2	3.4	0.1	0.3	3.1	12	0.0	4.0	11	36
30-40		12	19	115	209	0.00	0.04	4.0		0.00	0.00	0.16	0.26	0.0	0.1	5.9	13.7	0.0	0.0	4.2	8.0	0.0	0.0	2.2	5.2	0.1	0.2	3.1	15	0.0	3.6	18	36
40-50		8	18	143	249	0.00	0.07	5.0	19.3	0.00	0.00	0.17	0.24	0.0	0.1	6.5	17.2	0.0	0.0	4.9	7.6	0.0	0.0	2.4	5.5	0.1	0.2	4.0	15	0.0	4.5	18	29

Kernnr.: 12458; Bokniseck 20 m, Schlicksand

0-0.5	0.52	12	228	235	309	0.04	0.24	0.4	3.0	0.01	0.03	0.06	0.24	0.2	0.4	1.0	4.4	0.1	0.9	1.1	2.6	0.0	0.3	0.5	1.6	0.2	0.7	2.2	9.8	5.6	9.3	10	17
0.5-1	0.54	1	187	194	263	0.02	0.17	0.3	2.5	0.01	0.03	0.06	0.32	0.2	0.4	0.9	4.5	0.2	1.0	1.3	2.8	0.0	0.4	0.5	1.5	0.2	0.6	2.7	10.4	6.0	10.1	12	19
1-2	0.52	1	20	23	83	0.02	0.15	0.3	2.7	0.00	0.03	0.09	0.39	0.2	0.4	1.0	4.4	0.0	0.4	1.2	5.2	0.0	0.1	0.3	1.4	0.9	1.2	3.4	11.0	2.7	7.9	10	19
2-3	0.49	1	24	28	88	0.01	0.03	0.3		0.00	0.02	0.12	0.37	0.2	0.5	1.5	4.9	0.0	0.0	1.6	3.7	0.0	0.0	0.4	1.5	0.7	1.3	4.4	13.3	1.3	10.3	14	21
3-5	0.45	7	29	36	102	0.01	0.04	1.1	4.2	0.00	0.04	0.16	0.40	0.1	0.2	2.1	5.9	0.0	0.0	2.6	5.0	0.0	0.1	0.9	2.1	0.6	1.5	2.9	13.9	0.8	12.2	19	27
5-7	0.35	2	8	16	106	0.00	0.10	1.4	5.2	0.00	0.03	0.11	0.26	0.1	0.3	2.1	5.7	0.0	0.0	2.2	4.4	0.0	0.2	1.0	2.5	0.6	1.1	1.7	12.5	0.3	6.3	11	17
7-10	0.48	1	2	11	83	0.00	0.02	1.0	4.9	0.00	0.02	0.05	0.27	0.0	0.0	1.5	4.9	0.0	0.2	1.4	3.1	0.0	0.1	0.5	1.5	0.4	0.7	1.6	8.7	0.1	2.1	5	12
15-17	0.46	1	2	10	85	0.00	0.01	0.5	4.5	0.00	0.02	0.05	0.24	0.0	0.1	1.1	4.1	0.0	0.1	0.9	2.9	0.0	0.1	0.5	1.4	0.4	0.6	1.3	8.8	0.1	1.5	4	11
20-22	0.46	0	2	8	89	0.00	0.01	0.5	4.0	0.00	0.01	0.04	0.26	0.0	0.0	0.9	3.9	0.0	0.1	0.8	3.0	0.0	0.0	0.4	1.3	0.4	0.4	0.8	8.0	0.1	1.2	3	13

Anhang Tab. 5: Daten zur Berechnung der Nährstoffflüsse über die Sediment/Wasser-Grenzfläche

Kernnr.	Datum	Loka- lität	T [°C]	Poro- sität	[----- PO ₄ ³⁻ -----]					[----- SiO ₄ -----]				
					C ₀ [μM]	C _{ue} [μM]	E/D _s [* 10 ³]	Grad. [μM/cm]	Fluß [mM * m ⁻² *d ⁻¹]	C ₀ [μM]	C _{ue} [μM]	E/D _s [* 10 ³]	Grad. [μM/cm]	Fluß [mM * m ⁻² *d ⁻¹]
12443	25.11.88	iEB 25m	9	0.90	1.9	176	46.1	35.6	0.107	35.5	833	85.0	216	0.889
13126	3.11.88	iEB 25m	9	0.90						67	855	161.3	286	1.178
13902	6.9.89	mEB25m	9	0.90	4		linear	372	1.1	116	795	59.8	156	0.643
13121	24.10.88	B 28m	9	0.90	8.5		linear	106	0.319	59	657	377.9	316	1.300
12451	19.1.89	B 28m	5	0.88	1.0	261	8.0	22.9	0.056	30	780	59.1	171	0.572
12457	27.4.89	B 28m	5	0.86	1.0	371	5.8	27.9	0.064	20	1012	56.3	222	0.690
12448	17.1.89	D 21m	5	0.85	1.0	83.9	5.6	6.1	0.014	15	515	35.2	89	0.269
12456	20.3.89	D 21m	5	0.87	1.0	56.9	11.5	5.8	0.014	29	361	72.8	84	0.270
12464	7.8.89	D 21m	11	0.88	1.8		linear	2.5	0.008					
12468	6.2.90	D 21m	4	0.89						0.04	530	20.8	120	0.397
12445	19.12.88	B 24m	6	0.88	0.5	37.6	14.0	4.3	0.011	25	501	87.4	131	0.453
12462	28.6.89	B 24m	6	0.84	2.0	87.7	23.1	12.5	0.028	25	645	53.4	135	0.407
12452	24.1.89	B 20m	4.5	0.54	1.1	17.8	21.4	2.4	0.001	25	313	167.3	106	0.080
12461	28.6.89	B 20m	6	0.50	1.4	34.5	20.9	4.6	0.002	92	453	30.1	63	0.040
12467	9.10.89	B 17m	8	0.54	0.9	20.0	12.3	2.1	0.001	11		linear	26	0.0

	[----- NH ₄ ⁺ -----]					[----- SO ₄ ²⁻ -----]				
	C ₀ [μM]	G _{0-0.5} [μM/cm]	G _{0-1.0} [μM/cm]	Fl _{0-0.5} [mM * m ⁻² *d ⁻¹]	Fl _{0-1.0} [mM * m ⁻² *d ⁻¹]	C ₀ [mM]	C _{ue} [mM]	E/D _s [* 10 ³]	Grad. [mM/cm]	Fluß [mM * m ⁻² *d ⁻¹]
12443	10	212	102	1.7	0.8	19.6	0	8.84	1.80	7.9
13126	9	894	395	7.3	3.2	17.1	0	9.99	1.66	7.3
13902	28	484	233	3.9	1.9	14.8	0	3.32	0.84	3.7
13121	13	261	161	2.1	1.3	22.6	0	0.86	0.66	2.9
12451	1		193		1.3	16.8	0	1.94	0.73	2.6
12457	1	232	168	1.4	1.0	12.6	0	1.24	0.44	1.5
12448	1	7	11	0.04	0.07	19.3	0.7	0.09	0.18	0.6
12456	2	144	48	0.92	0.31					
12464										
12468	1	50	32	0.33	0.21					
12445	1	85	59	0.59	0.40					
12454	1	232	145	1.52	0.95					
12462			47		0.28					
12452	1	73	55	0.11	0.08					
12461										
12467	2	64	34	0.11	0.06					

Legende: C₀ = Konzentration im Bodenwasser;
 C_{ue} = Grenzkonzentration;
 G_{0-0.5} = Konzentrationsgradient zwischen C₀ und dem obersten Kernabschnitt;
 G_{0-1.0} = Konzentrationsgradient zwischen C₀ und den obersten zwei Kernabschnitten;
 Fl_{0-0.5} = Porenwasserfluß berechnet mit G_{0-0.5};
 Fl_{0-1.0} = Porenwasserfluß berechnet mit G_{0-1.0};
 E/D_s = Kurvenanpassungskonstante;
 T = Temperatur.

Diffusionskoeffizienten (Seewasser, 25°C):

SO₄²⁻ = 10.7 * 10⁻⁶ [cm² * sec⁻¹] (Li & GREGORY 1974)
 NH₄⁺ = 19.8 * 10⁻⁶ [cm² * sec⁻¹] (Li & GREGORY 1974)
 HPO₄²⁻ = 7.34 * 10⁻⁶ [cm² * sec⁻¹] (Li & GREGORY 1974)
 SiO₄ = 10.0 * 10⁻⁶ [cm² * sec⁻¹] (WOLLAST & GARRELS 1971)

Anhang, Tab. 6: Daten zur Berechnung der Metallporenwasserflüsse über die Sediment/Wasser-Grenzfläche

Kernnr.	Datum	T [°C]	Porosität	Cd C _{B.W.} [µg/l]	Cd C _{0-0.5} [µg/l]	Cd Grad. [µg*l ⁻¹ *cm ⁻¹]	Cu C _{B.W.} [µg/l]	Cu C _{0-0.5} [µg/l]	Cu Grad. [µg*l ⁻¹ *cm ⁻¹]	Ni C _{B.W.} [µg/l]	Ni C _{0-0.5} [µg/l]	Ni Grad. [µg*l ⁻¹ *cm ⁻¹]
Mittlere Eckernförder Bucht 25 m:												
12472	28.5.90	5	0.90	0.042	0.023		0.45	0.28		0.56	0.84	1.12
Dorschmulde 21 m:												
12469	16.2.90	3	0.90		0.072	0.120		0.64	0.4		1.25	2.16
Bokniseck 24 m:												
12471	21.2.90	3	0.86	0.037	0.016		0.55	0.19		0.77	1.28	2.04
12473	28.5.90	9	0.87	0.037	0.022		1.13	0.27		0.72	1.15	1.72
Bokniseck 20 m:												
12470	12.2.90	3	0.50	0.040	0.077	0.148	0.54	0.89	1.40	0.62	1.81	4.76
12474	28.5.90	9	0.50	0.045	0.058	0.052	0.53	0.68	0.60	0.74	1.21	1.88
12478	19.9.90	13	0.50				0.49	0.38		0.74	1.18	1.76

Legende:

- C_{B.W.} = Konzentration im Bodenwasser
 C_{0-0.5} = Porenwasserkonzentration im obersten Kernabschnitt
 Grad. = Konzentrationsgradient
 T = Temperatur

Diffusionskoeffizienten (Seewasser, 25°C):

- Cu = $7.33 \cdot 10^{-6} \text{ [cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}]$ (Li & GREGORY 1974)
 Ni = $6.79 \cdot 10^{-6} \text{ [cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}]$ (Li & GREGORY 1974)
 Cd = $7.17 \cdot 10^{-6} \text{ [cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}]$ (Li & GREGORY 1974)

Anhang, Tab. 7: Ionenkonzentrationsprodukte im Porenwasser

Tiefe	Cl ⁻ [mM]	pH Sediment	pH Porenw.	Mn [μMol/l]	T.Alkal. [mMol/l]	H ₂ S [μMol/l]	CO ₃ ²⁻ [μMol/l]	HS ⁻ [μMol/l]	ICP- MnCO ₃ [moP/l] * 10 ⁹	ICP- MnS [moP/l] * 10 ²	CO ₃ ²⁻ [μMol/l]	ICP- MnCO ₃ [moP/l] * 10 ⁹
[– berechnet mit dem Porenwasser pH –]										[mit dem Sed. pH]		
Kernr.: 13902, Mittlere Eckernförder Bucht, Schlick												
0-0.5	300	7.29	7.49	28.29	4.41	< 1	46		1.31		29	0.83
1-2	314	7.21	7.46	17.18	6.67	4	65	3	1.12	0.2	37	0.64
2-3	321	7.18	7.55	17.49	8.70		104		1.82		45	0.79
3-4	322	7.16	7.52	21.77	9.05	13	101	10	2.21	0.8	45	0.98
4-5	317	7.15	7.49	16.64	9.78		102		1.70		47	0.79
5-7	334	7.14	7.48	20.24	10.81	159	111	119	2.24	7.3	51	1.04
7-9	327	7.16	7.51	5.08	12.19	430	133	328	0.68	5.4	60	0.31
9-11	317	7.17	7.51	4.35	13.95	722	153	551	0.66	7.8	71	0.31
11-13	319	7.18		1.67	15.29	1006					79	0.13
13-17	325	7.20	7.53	1.78	17.75	1444	203	1115	0.36	6.7	96	0.17
17-19	324	7.22	7.48	0.7	19.78	1892	202	1421	0.14	3.0	112	0.08
20-25	322	7.16	7.54	0.38	23.50	2270	275	1762	0.11	2.3	116	0.04
25-30	322	7.16	7.65	0.32	24.24	2614	363	2136	0.12	3.0	120	0.04
35-40	313	7.14	7.54	0.38	29.06	2597	340	2015	0.13	2.7	137	0.05
45-50	296	7.09	7.68	0.43	30.25	2167	485	1792	0.21	3.7	128	0.05
60-65	309	7.04	7.41	0.46	32.14	1840	281	1324	0.13	1.6	121	0.06

Kernr.: 12451; Bokniseck 28 m, Schlick

1-2	335	7.25	7.55	20.22	3.47	29	42	22	0.84	1.6	21	0.43
2-3	317	7.16	7.59	18.38	4.09	107	54	85	0.99	6.1	20	0.37
3-5	318	7.13	7.56	16.56	5.77	303	71	237	1.17	14.3	27	0.44
5-7	342	7.15	7.57	12.52	7.38	470	93	371	1.16	17.3	36	0.45
7-10	347	7.18	7.52	12.14	9.14	728	102	559	1.24	22.5	47	0.58
10-13	341	7.19	7.65	12.61	10.67	963	160	787	2.02	44.3	57	0.71
15-20	346	7.19	7.69	34.58	14.36	1178	235	978	8.14	165.7	76	2.63
25-30	324	7.19	7.68	27.12	16.36		262		7.11		87	2.35
35-40	339	7.19	7.81	20.93	22.24	1358	476	1176	9.95	159.0	118	2.47
50-55	337	7.19	7.75	20.57	25.64	1608	480	1365	9.88	157.9	136	2.80

Kernr.: 12464; Dorschmulde 21 m, Schlick

0-1	250	7.25	7.40	39.72	2.49	< 2	21		0.85		15	0.60
1-2	274	7.00	7.54	47.25	2.80	< 2	33		1.55		10	0.45
2-3	275	7.00	7.64	17.22	3.17	< 2	46		0.80		11	0.19
3-4		7.12	7.72	12.09	3.35	< 2	59		0.71		15	0.18
6-8	271	7.16	7.75	10.19	3.32	< 2	62		0.63		16	0.17
8-10	280	7.11	7.76	9.27	3.75	< 2	72		0.67		17	0.15
10-12	286	7.05	7.80	10.24	3.65	< 2	76		0.78		14	0.14

Kernr.: 12452; Bokniseck 20 m, Schlicksand

0.5-1	327	6.81	7.43	4.99	2.72	< 1	25		0.12		6	0.03
1-2	330	6.95	7.35	5.10	2.73	< 1	21		0.11		8	0.04
2-3	329	6.94	7.5	4.86	2.65	< 1	28		0.14		8	0.04
3-4	348	7.03	7.33	4.90	2.72	< 1	20		0.10		10	0.05
4-5	349	7.18	7.56	6.28	2.75	1	34	1	0.21	0.0	14	0.09
5-6	327	7.37	7.61	6.83	3.22	2	44	2	0.30	0.1	26	0.18
6-7	359	7.29	7.63	6.73	3.70	4	53	3	0.36	0.1	25	0.17
7-9	336	7.34	7.73	5.66	3.86	9	69	8	0.39	0.2	29	0.16
9-11	372	7.34	7.81	6.37	4.17		89		0.57		31	0.20
11-13	327	7.34	7.87	6.33	4.23		103		0.65		32	0.20

2.65

$$K_{SP}(\text{MnCO}_3) = C_{\text{Mn}^{2+}} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}} = K_{SP}^0 \cdot \gamma_{\text{Mn}^{2+}}^{\text{sed}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{sed}}$$

(STUMM & MORGAN 1981; BALZER 1982)

$$K_{SP}(\text{MnS}) = C_{\text{Mn}^{2+}} \cdot C_{\text{HS}^-} / a_{\text{H}^+} = K_{SP}^0 \cdot \gamma_{\text{Mn}^{2+}}^{\text{sed}} \cdot \gamma_{\text{HS}^-}^{\text{sed}}$$

(STUMM & MORGAN 1981; KREMLING 1983)

321

Die pH-Werte im Sediment liegen zumeist erheblich niedriger als im Porenwasser (Kap. 2.2). Entsprechend sind die mit dem pH-Wert des Sedimentes ermittelten Ionenkonzentrationsprodukte von MnCO₃ niedriger und zeigen zumeist eine Untersättigung von MnCO₃ an. Da nach den Mn-Porenwasserprofilen eine Ausfällungsreaktion von MnCO₃ oder Ca-MnCO₃ wahrscheinlich ist, sind die pH-Werte des Porenwassers die besseren Werte.